



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
People's Democratic Republic of Algeria  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministry of Higher Education and Scientific Research  
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم  
Abdelhamid Ibn Badis University - Mostaganem  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
Faculty of Sciences and Technology  
قسم هندسة الطرائق  
Department of Process Engineering



*Department of Process Engineering*

The Date

Ref :...../U.M/F.S.T/2023

قسم هندسة الطرائق

التاريخ :

رقم :..... / ج.م.ك.ع.ت//2023

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DEMASTER ACADEMIQUE

**Filière : Génie des procédés**

**Option: Génie Chimique**

**Thème**

**ADSORPTION D'UN PRODUIT PHARMACEUTIQUE PAR  
UNE ARGILE MODIFIEE**

**Présenté par :**

1-YAHIABEY Abdelbasset

2-ATMANI Abdelkrim Baghdad

Soutenu le 21/06/ 2023 devant le jury composé de :

Présidente :	ZIANE Samira	M.C.A	Université de Mostaganem
Examinatrice :	BENALIOUA Bahia	M.C.B	Université de Mostaganem
Rapporteur :	BESSAHA Fatiha	M.C.A	Université de Mostaganem

**Année Universitaire :2022/2023**

## Remerciements

Avant tout, nous remercions Dieu le tout puissant qui nous a donné l'envie, santé, courage et la force pour mener à terme ce travail.

Nous tenons à remercier Professeure **NEMCHI Fadela** directrice de laboratoire SEA2M pour avoir mis à notre disposition les ressources nécessaires à la réalisation de ce travail. Nous tenons également à remercier tous les membres et personnel pour leur assistance et leur disponibilité tout le long de notre stage.

Tout d'abord, nous souhaitons exprimer notre sincère reconnaissance envers notre encadrante, **Docteure BESSAHA Fatiha**, Maître de conférences A, pour son dévouement, son expertise et sa patience tout au long de ce projet. Vos conseils éclairés, vos remarques constructives et votre disponibilité ont été d'une aide précieuse. Votre soutien constant a joué un rôle déterminant dans la réussite de notre mémoire.

De plus, nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance envers les membres du jury, **M<sup>me</sup> Ziane Samira** et **M<sup>me</sup> BENALIOUA Bahia** Maîtres de conférences pour avoir accepté d'évaluer notre mémoire.

Nous tenons à exprimer notre sincère gratitude envers **Melle BESSAHA Gania** doctorante à l'Université de Mostaganem qui nous a apporté une aide précieuse dans la rédaction du mémoire et la préparation de la présentation. Votre contribution a été inestimable, et nous sommes infiniment reconnaissants pour votre soutien.

Nous tenons également à remercier chaleureusement les enseignants et les chercheurs qui ont partagé leurs connaissances et leur expérience avec nous. Leurs enseignements enrichissants, leurs discussions stimulantes et leur passion dans ont contribué à élargir nos horizons et à approfondir notre compréhension des enjeux de ce domaine.

Nos remerciements vont également pour nos amis et collègues qui ont été présents tout au long de cette aventure académique. Leur soutien moral, leurs encouragements et les moments de convivialité partagés ont été d'une importance capitale pour notre épanouissement personnel et pour surmonter les périodes de stress. Leurs précieux conseils et leur collaboration ont été d'un grand soutien.

Nous souhaitons exprimer notre gratitude envers nos familles pour leur amour, leur soutien indéfectible et leur compréhension tout au long de ce parcours. Leur encouragement constant et leurs encouragements ont été une source de motivation essentielle.

En conclusion, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude envers toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de notre mémoire de Master spécialité génie chimique. Leur soutien, leurs conseils et leur présence ont été d'une valeur inestimable et ont joué un rôle essentiel dans notre réussite.

## Dédicaces

À mes chers parents,

Cette dédicace est dédiée à vous, mes chers parents. Vous avez été mes guides, mes soutiens et mes inspirations tout au long de mon parcours universitaire. Votre amour inconditionnel, votre soutien indéfectible et votre dévouement sans limites ont été les piliers sur lesquels j'ai pu construire ma réussite.

Depuis le tout début de ma vie, vous avez été mes premiers enseignants, m'inculquant des valeurs telles que la persévérance, la curiosité et le désir constant d'apprendre. Votre confiance en moi, votre encouragement constant et vos encouragements bienveillants ont été des facteurs clés de ma motivation et de ma détermination dans la réalisation de ce mémoire.

Je dédie aussi ce mémoire à mes encadreurs et enseignants. Leur expertise, leurs conseils éclairés et leur accompagnement ont été précieux tout au long de la réalisation de mon mémoire. Leur passion pour la connaissance et leur engagement envers mes progrès académiques m'ont inspiré et motivé à repousser mes limites.

À mes amis et proches, je vous remercie pour votre présence et votre soutien durant cette étape importante de ma vie.

Avec amour et gratitude,  
[Yahiabey Abdelbasset]

## Dédicaces

À mes chers parents,

Cette dédicace est destinée à vous, mes parents bien-aimés. Votre amour inconditionnel, votre soutien indéfectible et votre encouragement constant ont été les piliers sur lesquels j'ai pu construire mon chemin vers la réussite de mon mémoire de Master.

Depuis le début de mon parcours académique, vous avez été mes plus grands supporters. Vos encouragements chaleureux, vos mots de réconfort et votre présence bienveillante ont été une source de force et de motivation inépuisable. Votre confiance en moi m'a permis de surmonter les défis et de persévérer lorsque les obstacles semblaient insurmontables.

Je dédie également ce mémoire à mes encadrants et enseignants. Je suis profondément reconnaissant de votre expertise, de votre patience et de votre dévouement. Vos conseils éclairés, vos encouragements et vos précieuses orientations ont contribué à façonner mon travail et à enrichir ma compréhension de notre domaine d'étude.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers ma famille et mes proches pour leur amour inconditionnel, leur soutien indéfectible et leur encouragement constant tout au long de ce processus exigeant.

À tous mes amis qui ont contribué à cette étape importante de ma vie académique, je vous adresse mes plus sincères remerciements. Votre amitié a été un élément clé de ma réussite dans la réalisation de mon mémoire de Master.

Avec une profonde gratitude,  
[Atmani Abdelkrim Baghdad]

## ملخص

يصف هذا العمل امتزاز حمض الساليسيليك بالطين الخام والمعدل. أظهرت نتائج الأس الهيدروجيني أن الأس الهيدروجيني 7 هو الأفضل. يتم الوصول إلى توازن الامتزاز بعد 120 دقيقة من الاتصال، مع تطبيق موديل الترتيب الثاني الزائف لكلا المادتين. يتم وصف إيزوتارم التوازن بموديل Redlich Peterson وموديل Temkin للطين الخام والمعدل، على التوالي. أظهرت القيم الإيجابية للطاقة الحرة أن عملية الامتزاز ليست تلقائية للطين المعدل. النتائج المتحصل عليها تشير إلى أنه يمكن استخدام هذه المواد لإزالة الملوثات من مياه الصرف.

**كلمات السر:** الطين, الامتزاز, حمض الساليسيليك, النمذجة

## Résumé

Le présent travail décrit l'adsorption de l'acide salicylique par l'argile brute et modifiée. Les résultats du pH montrent qu'un pH de 7 est meilleur. L'équilibre d'adsorption est atteint après 120 minutes de contact, avec l'application du modèle de pseudo seconde ordre pour les deux matériaux. Les isothermes à l'équilibre sont décrites par le modèle de Redlich Peterson et Temkin pour la bentonite brute et modifiée, respectivement. Les valeurs positives de l'énergie libre montrent que le processus est non spontané pour l'argile modifiée. Ces résultats indiquent que les matériaux peuvent être utilisés à l'élimination des polluants à partir des eaux usées.

**Mots Clés :** Argile ; Adsorption ; Acide salicylique, Modélisation.

## Abstract

The present work describes the adsorption of salicylic acid by raw and modified clay. The pH results show that a pH of 7 is best. Adsorption equilibrium is reached after 120 minutes of contact, with the application of the pseudo-second-order model for both materials. Equilibrium isotherms are described by the Redlich Peterson and Temkin model for raw and modified bentonite, respectively. The positive free energy values show that the process is non-spontaneous for modified clay. These results indicate that the materials can be used to remove pollutants from wastewater.

**Keywords:** Clay; Adsorption; Salicylic acid, Modeling.

# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : GENERALITES.....</b>	<b>4</b>
I.1. INTRODUCTION .....	4
I.2. ADSORBANTS .....	4
I.2.1. Charbon actif.....	4
I.2.2. Zéolithes.....	4
I.2.3. Gels de silice .....	5
I.2.4. Alumines activées .....	6
I.2.5. Solides Organo-Métalliques (MOFs).....	6
I.2.6. Biomasse .....	7
I.2.7. Argiles.....	7
I.2.7.1. Définition .....	7
I.2.7.2. Classification des argiles.....	8
I.3. TECHNIQUES D'ÉLIMINATIONS.....	9
I.3.1 Photocatalyse hétérogène.....	9
I.3.1.1 Procédés d'oxydation avancés (dégradation).....	9
I.3.2. Procédés membranaires .....	9
I.3.3. Adsorption.....	10
I.3.3.1. Définition .....	10
I.3.3.2. Types d'adsorption.....	10
I.3.3.2.1. Adsorption physique .....	11
I.3.3.2.2. Adsorption chimique.....	11
I.4. POLLUANTS .....	11
I.4.1. Colorants .....	11
I.4.2. Pesticides.....	11
I.4.3 Métaux Lourds .....	12
I.4.4. Antibiotiques.....	12
I.4.5. Acide salicylique.....	12
I.4.5.1. Définition .....	12
I.4.5.2. Propriétés physico- chimiques .....	13
I.4.5.3. Utilisations .....	14
I.4.5.4. Toxicité : .....	14
<b>CHAPITRE II ADSORPTION D'ACIDE SALICYLIQUE PAR BENTONITE BRUTE ET BENTONITE MODIFIEE.....</b>	<b>17</b>
II.1. INTRODUCTION .....	17
II.2. MODIFICATION DES MATERIAUX .....	17
II.2.1. Mode opératoire.....	17
II.3. ADSORPTION D'ACIDE SALICYLIQUE.....	17
II.3.1. Conditions opératoire.....	17
II.3.2. Obtention de la courbe d'étalonnage .....	19
II.4. EFFET DU pH.....	19
II.5. CINETIQUE D'ADSORPTION .....	21

II.5.1. Modélisation des données cinétique .....	23
II.5.1.1. Modèle de pseudo-premier ordre.....	23
II.5.1.2. Modèle de pseudo-second ordre .....	24
II.5.1.3. Modèle de diffusion intra-particulaire .....	27
II.6. ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	29
II.7. AFFINITE D'ADSORPTION .....	31
II.8. DESCRIPTION DES ISOTHERMES.....	31
II.8.1. Généralités .....	31
II.8.2. Isotherme de Langmuir.....	31
II.8.3. Isotherme de Freundlich .....	33
II.8.4. Modèle de DRK (Dubinin- Radushkevick-Kaganer) .....	34
II.8.5. Isotherme de Temkin .....	35
II.8.6. Calcul des erreurs .....	36
II.8.7. Modélisation non linéaire .....	38
II.9. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS.....	41
II.10. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES .....	41
II.11. CONCLUSION .....	43
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>47</b>

## INTRODUCTION GENERALE

Les produits pharmaceutiques sont considérés comme des polluants émergents en raison de leur présence dans les eaux de boisson et de surface. L'acide salicylique (AS) est un analgésique et antipyrétiques utilisé chez les enfants et les adultes. Il est considéré comme un médicament le plus vendu dans le monde [1].

L'acide salicylique peut causer de graves problèmes environnementaux à forte concentration élevée, il peut provoquer des maux de tête, des nausées et même endommager le foie et les reins. Dans les ressources en eau, ils ont été associés à des lésions hépatiques, à la stérilité et à la féminisation des espèces aquatiques [2].

Afin de réduire efficacement le risque de pollution par l'AS, différentes méthodes ont été conçues pour éliminer l'AS, notamment l'extraction par solvant [3], la séparation par membrane [4], l'oxydation photocatalytique [5] et l'adsorption [2], [6].

L'étude de l'adsorption des composés pharmaceutiques sur des adsorbants poreux est importante en raison des applications dans divers domaines tels que l'environnement, la médecine, les industries pharmaceutiques, chimiques et alimentaires [7].

Récemment, une grande variété de matériaux adsorbants tels que le composite [6], le carbone poreux hiérarchique [8], biochar [9] et les argiles ont été étudiés pour l'élimination de l'AS.

Les argiles sont largement utilisées dans les produits pharmaceutiques comme excipients, agents de protection et adsorbants [10]. Les interactions argile-médicament sont des phénomènes assez complexes car elles impliquent des forces physiques ou de Van der Waals, des liaisons hydrogène, l'échange d'ions, la coordination et la chimisorption [11].

L'argile, un minéral naturel, est connue pour être un matériau peu coûteux permettant d'éliminer efficacement les composés toxiques présents dans les eaux usées [12], [13]. C'est donc un candidat potentiel pour la récupération des ressources en eau. En particulier, la bentonite a été utilisée comme adsorbant pour traiter les composés organiques et inorganiques toxiques en raison de sa capacité d'échange sans affecter la structure minérale de bentonite [14]. En outre, des études récentes ont suggéré que la bentonite naturelle native peut être utilisée efficacement pour absorber les contaminants d'une solution aqueuse.



Actuellement, l'amélioration de la surface spécifique des adsorbants et l'augmentation de la quantité de groupes fonctionnels polaires sont des méthodes principales pour améliorer la capacité d'adsorption des adsorbants [15]. La bentonite naturelle a été modifiée à l'aide de divers produits chimiques, tels que le polyacrylate, le bromure de cétyl-triméthylammonium (également appelé bromure d'hexadécyl-triméthylammonium,  $H_2SO_4$  ou  $NaOH$ , et Polyéthylèneimine et les résultats obtenus ont démontré que ces modifications ont non seulement amélioré les caractérisations de la bentonite naturelle mais aussi augmenté l'efficacité adsorptive [11].

Le manuscrit traite l'utilisation de l'argile brute et modifiée pour l'adsorption d'acide salicylique. Le manuscrit est divisé en deux chapitres :

Dans le premier chapitre on a abordé quelques généralités sur les techniques de séparation, la méthode d'adsorption, matériaux adsorbants, les colorants, antibiotiques etc ...

Le deuxième chapitre concerne la partie expérimentale qui traite l'adsorption de l'AS en utilisant la bentonite brute et modifiée. Différents paramètres ont été examinés : pH de solution, temps de contact, concentration du polluant et la température. Une modélisation des isothermes d'adsorption par différents modèles. Ainsi que le calcul des erreurs par différentes formules pour chaque modèle. De plus, la modélisation non linéaire des isothermes d'adsorption a été effectuée. L'évolution des grandeurs thermodynamique pour l'adsorption de l'AS par les deux matériaux a été déterminée.

Enfin, une conclusion, regroupe les différents résultats trouvés.

## REFERENCES

- [1] G. Han, S. Wen, H. Wang, and Q. Feng, "Selective adsorption mechanism of salicylic acid on pyrite surfaces and its application in flotation separation of chalcopyrite from pyrite," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 240, no. January, p. 116650, 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2020.116650.
- [2] M. Maarfavi, M. Zare, and S. Noorizadeh, "Structural, electronic, and thermochemical properties of salicylic acid-containing ionic liquids as active pharmaceutical ingredients," *J. Mol. Liq.*, vol. 369, p. 120824, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120824>.
- [3] E. Von Lau, S. Gan, H. K. Ng, and P. E. Poh, "Extraction agents for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from soil in soil washing technologies," *Environ. Pollut.*, vol. 184, pp. 640–649, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.09.010>.
- [4] Y. Liu *et al.*, "Selective separation of phenol from salicylic acid effluent over molecularly imprinted polystyrene nanospheres composite alumina membranes," *Chem. Eng. J.*, vol. 286, pp. 622–631, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.063>.
- [5] R. Ma, C. Mao, M. Shan, L. Zhang, and X. Yang, "Occupant control patterns of low temperature air-to-air heat pumps in Chinese rural households based on field measurements," *Energy Build.*, vol. 154, pp. 157–165, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2017.08.049>.
- [6] J. Wang *et al.*, "Highly efficient removal of salicylic acid from pharmaceutical wastewater using a flexible composite nanofiber membrane modified with UiO-66(Hf) MOFs," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 625, p. 157183, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157183>.
- [7] N. Wang, Z. Xu, W. Xu, J. Xu, Y. Chen, and M. Zhang, "Comparison of coagulation and magnetic chitosan nanoparticle adsorption on the removals of organic compound and coexisting humic acid: A case study with salicylic acid," *Chem. Eng. J.*, vol. 347, no. February, pp. 514–524, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.04.131.
- [8] K. M. González-Ramos, B. Fernández-Reyes, F. R. Román, and A. J. Hernández-Maldonado, "A hierarchical porous carbon - Mn+[FAU] (Mn+ = Ni<sup>2+</sup> or Cu<sup>2+</sup>) adsorbent: Synthesis, characterization and adsorption of salicylic acid from water," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 200, pp. 225–234, 2014, doi: 10.1016/j.micromeso.2014.08.055.
- [9] M. J. Ahmed and B. H. Hameed, "Adsorption behavior of salicylic acid on biochar as derived from the thermal pyrolysis of barley straws," *J. Clean. Prod.*, vol. 195, pp. 1162–1169, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.05.257.
- [10] F. Bessaha, G. Bessaha, F. Boucif, S. Ziane, N. Mahrez, and A. Khelifa, "Environmental Relevance of Adsorption of Antibiotic By Halloysitic Solids," in *ICREATA'21*, 2021, p. 6, [Online]. Available: 978-9931-9819-0-9.
- [11] C. M. Aswathy and B. M. Sunil, "Effect of ammonia on the hydraulic conductivity and adsorption characteristics of lithomargic clay – bentonite barrier in landfills," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 10, no. 6, p. 108750, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108750>.
- [12] F. Bessaha, N. Mahrez, K. Marouf-Khelifa, A. Çoruh, and A. Khelifa, "Removal of Congo red by thermally and chemically modified halloysite: equilibrium, FTIR spectroscopy, and mechanism studies," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 8, pp. 4253–4260, 2019, doi: 10.1007/s13762-018-2041-z.
- [13] F. Bessaha, "Modification thermique , chimique et application d ' une argile de type 1 : 1 à la coadsorption de colorants," 2016.
- [14] F. Bessaha, G. Bessaha, samira ziane, and A. Khelifa, "Adsorption of methyl orange on bentonite: design, modeling, and analysis of experiments," *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, 2023, doi: 10.30492/ijcce.2023.1971110.5663.
- [15] G. Bessaha, F. Bessaha, S. Bendenia, and A. Khelifa, "Exchanged zeolite adsorbent for removing Cr(VI): Kinetics, thermodynamics and adsorption mechanism," *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 0, no. 0, pp. 1–19, 2022, doi: 10.1080/03067319.2021.2006193.
- [16] D. Rostamzadeh and S. Sadeghi, "Ni doped zinc oxide nanoparticles supported bentonite clay for photocatalytic degradation of anionic and cationic synthetic dyes in water treatment," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 431, p. 113947, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.113947>.

## CHAPITRE I : GENERALITES

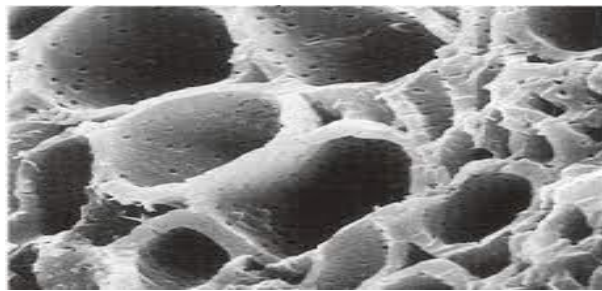
### I.1. INTRODUCTION

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, l'oxydation chimique, l'échange d'ions, et les méthodes électrochimiques. L'adsorption est la technique la plus adoptée pour l'élimination des polluants, grâce à sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées. Dans ce chapitre nous présenterons une étude bibliographique sur les techniques de séparation et quelques généralités sur l'adsorption. Ainsi, des informations essentielles sur les polluants et nos adsorbants.

### I.2. ADSORBANTS

#### I.2.1. Charbon actif

Le charbon actif est un matériau utilisé depuis longtemps dans l'industrie pour l'épuration de fluides ou dans l'industrie chimique pour ses capacités de catalyse. Il est connu pour ses propriétés adsorbants. Sa surface spécifique est largement supérieure aux supports solides classiques de 400 à 2500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (Figure I.1). Il est généralement produit à partir des ressources naturelles (bois, écorces, coques de noix de coco, noyaux d'olives), des matériaux fossiles (houille, tourbes, lignite) ou encore des résidus pétroliers, de pneumatiques [1], etc...

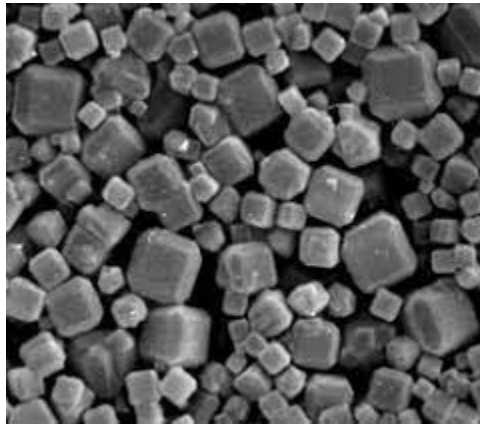


**Figure I.1** : Image microscopique du charbon actif

#### I.2.2. Zéolithes

Les zéolithes sont une famille de minéraux aluminosilicates cristallins qui a été

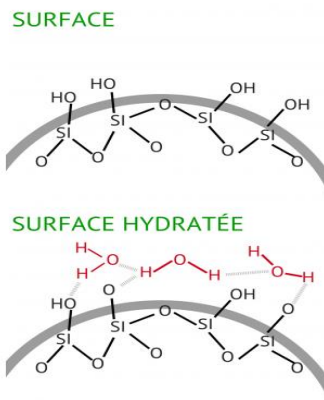
découverte en 1756 par B. Cronstedt lors de l'étude de la stabilité thermique de la stilbite, un minéral naturel. Au cours de celle-ci, il a observé l'apparition de bulles, à partir de 150 °C, à la surface du minéral, comme si la surface de celui-ci était en ébullition [2], nommant ainsi cette famille de minéraux les zéolithes du grec "pierre qui bout". De nos jours, 231 types de structures de zéolithes ont été dénombrés dont 62 sont d'origine naturelle. Une désignation de ces structures a été établie par la commission de l'association internationale des zéolithes (IZA) par un code à trois lettres majuscules (par exemple, FAU pour la structure Faujasite à laquelle les zéolithes X et Y appartiennent) [3].



**Figure I.2** : Image des Cristaux de zéolithe

### I.2.3. Gels de silice

Le gel de silicate est un hydroxyde de silicium de formule chimique  $\text{Si}(\text{OH})_4$  (Figure I.3). Malgré son appellation, il se présente sous forme d'une bille sphérique et dure. Du faite de sa structure particulière, le gel de silicate a une polarité très forte, lui permettant d'adsorber des quantités d'eau à sa surface. Malgré une très grande porosité de sa structure ( $600 \text{ m}^2/\text{g}$ ), l'eau n'est pas absorbée dans la structure interne. Pour illustrer cette grande porosité, une petite cuillère de gel de silicate aurait la surface d'un terrain de football [4].



**Figure I.3** : Image de gel de silice

Le gel de silicate a une grande capacité d'adsorption d'eau. Cette efficacité diffère en fonction de l'humidité relative (RH) de l'air ambiant : plus l'air ambiant est humide (RH élevé) plus l'efficacité du gel de silicate sera élevée. Par rapport à d'autres matériaux, il est efficace même avec des RH faibles [5].

#### I.2.4. Alumines activées

Les alumines activées sont des oxydes d'aluminium poreux activées à 1000 °C et de formule  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$  (Figure I.4). Elles sont préparées par déshydratation et recristallisation de la bauxite à température élevée. Les alumines activées présentent à la fois des caractéristiques acide et basique, elles sont généralement utilisées en raison des propriétés hydrophiles et sont couramment retenues pour le séchage de gaz ou de liquide. La surface spécifique est de l'ordre de 300 à 400  $m^2/g$ . La taille de la particule s'étend du millimètre au centimètre [6].

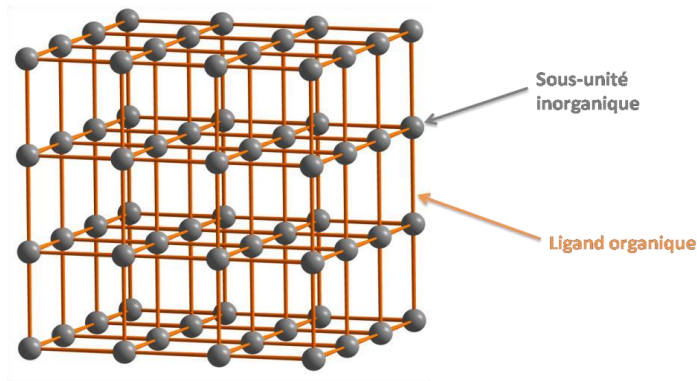


**Figure I.4** : Billes d'alumines activées

#### I.2.5. Solides Organo-Métalliques (MOFs)

Les polymères de coordination poreux, ou Metal Organic Frameworks (MOFs) sont une

nouvelle classe de solides développés principalement depuis une vingtaine d'années. Ils sont composés de sous-unités inorganiques liées entre elles par des ligands organiques via des interactions iono-covalentes fortes, définissant une structure tridimensionnelle cristallisée (Figure 5.1). La taille et la géométrie des unités inorganiques, celles des ligands, la coordination de chacun et les conditions de synthèse influencent la structure pour donner des solides, denses ou poreux, et déterminer la forme et la taille de ces pores. Leur chimie repose donc sur des notions empruntées à la chimie de coordination, à la chimie organique et à la chimie du solide [7].



**Figure I.5 :** Représentation schématique d'un MOFs

### I.2.6. Biomasse

La biomasse adsorbante est un matériau qui peut être utilisé pour éliminer les polluants de l'eau. Les sont des matériaux réutilisables et respectueux de l'environnement qui peuvent être fabriqués à partir de déchets agricoles et forestiers, tels que la tourbe, la chitine, les écorces de bois et d'autres déchets industriels<sup>1</sup>. Ils sont utilisés pour éliminer les colorants et autres polluants de l'eau [8].

### I.2.7. Argiles

#### I.2.7.1. Définition

Le mot « argile » fait référence à un matériau naturel composé principalement de minéraux à grains fins, qui est généralement plastique après hydratation avec une quantité d'eau appropriée et qui durcit en séchant ou en chauffant . Les argiles, roches d'origine sédimentaire ou

volcanique sont des hydrosilicates d'Aluminium, de Magnésium ou de Fer .Le vocable argile provient du mot grec «Argos» qui signifie matière blanche. Les argiles naturelles sont constituées de particules dont le diamètre est inférieur à 2  $\mu\text{m}$  qui s'agglomèrent souvent pour donner des agrégats polycristallins. L'un des plus petits éléments formant les argiles, le tactoïde, est obtenu par l'empilement de plusieurs feuillets. Les argiles sont divisées en deux grandes classes les cationiques que l'on trouve abondamment dans la nature et Les argiles anioniques rares dans la nature sont simples et relativement peu coûteuses à synthétiser au laboratoire .Les minéraux argileux sont alors des phyllosilicates de petite taille [9].

### **I.2.7.2. Classification des argiles**

Les différentes familles de minéraux argileux sont également différenciées par le nombre de couches mises en commun dans le feuillet élémentaire et par la façon dont ces feuillets s'empilent. L'empilement peut concerner des feuillets identiques (minéraux argileux simples) ou différents (minéraux argileux interstratifiées) [10].

#### **➤ Minéraux 1:1 (TO)**

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ  $7\text{\AA}$ . C'est la famille des kaolinites [11].

#### **➤ Minéraux 2:1 (TOT)**

Les feuillets élémentaires de cette famille sont composés de deux couches tétraédriques et une couche octaédrique, avec la seconde couche (T) retournée par rapport à la première. Dans ce cas, la maille élémentaire est formée de six sites octaédriques et huit sites tétraédriques. Les groupes représentatifs de cette famille sont le talc et la pyrophyllite, les smectites, les vermiculites, les micas, les illites et les chlorites [10].

### **Minéraux argileux interstratifiés**

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argile [11].

### I.3. TECHNIQUES D'ÉLIMINATIONS

#### I.3.1 Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un procédé de dépollution de l'eau et de l'air. Elle comprend la dégradation de plusieurs composés organiques sources de pollution, tels que : les colorants, les solvants, les engrais, les pesticides, les composés organiques volatils (COV), etc. Cette dégradation peut être complète (minéralisation complète des contaminants) ou partielle (production de produits intermédiaires). En fait, le terme photo-catalyse est plus large, il n'est pas basé sur la catalyse de la lumière, mais sur l'accélération de photo-réactions basée sur la présence d'un catalyseur. Le terme photo-réaction est parfois remplacé par réaction photo-induite ou réaction photo-activée [13].

##### I.3.1.2. Procédés d'oxydation avancés (dégradation)

Les procédés d'oxydation avancés (POA) sont des techniques émergentes qui consistent à dégrader les molécules jusqu'à leur minéralisation ( $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ). Ces méthodes consistent à produire des radicaux très oxydants et non sélectifs, comme les radicaux hydroxyles  $\text{OH}\cdot$ , superoxyde  $\text{O}_2\cdot$  radical hydroperoxyde  $\text{HO}_2\cdot$  radical d'ozone  $\text{O}_3\cdot$ -,...etc., au sein de la solution par différentes voies (photochimiques, électrochimiques,...). Ces techniques fonctionnent à température et pression ambiante et elles sont divisés en deux catégories : les procédés non photochimiques et les procédés photochimiques [12].

#### I.3.2. Procédés membranaires

Une membrane est une barrière physique constituée d'un matériau poreux semi-perméable qui autorise le passage sélectif de certains composés d'un milieu à un autre. Ce transfert s'effectue sous l'action d'une force motrice, qui peut être un gradient de potentiel électrique, de concentration, d'activité ou de pression. Dans ce dernier cas, les procédés concernés sont regroupés sous le terme « procédés baromembranaires » et la force agissante qui consiste en une différence de pression appliquée de part et d'autre de la membrane est appelée pression transmembranaire. En fonction de la taille des pores de la membrane mise en œuvre, on distingue quatre procédés baromembranaires : la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI) (Figure 6.1). A noter que dans le cadre de la



production industrielle d'eau potable, ce sont principalement les membranes d'ultrafiltration qui ont été choisies pour réaliser l'étape de clarification [14].

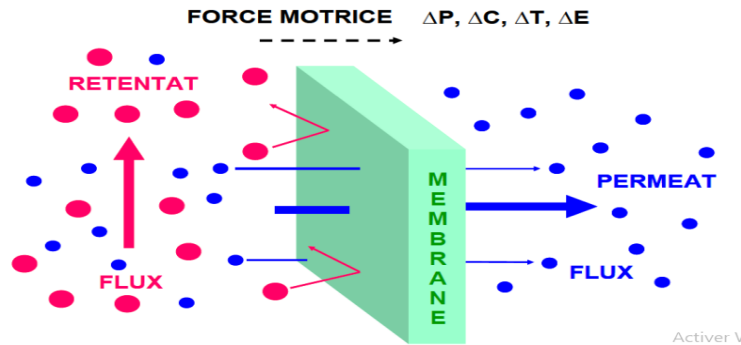


Figure I.6 : Image d'un procédé membranaire

### I.3.3. Adsorption

#### I.3.3.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. C'est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses [15] (Figure I.7).

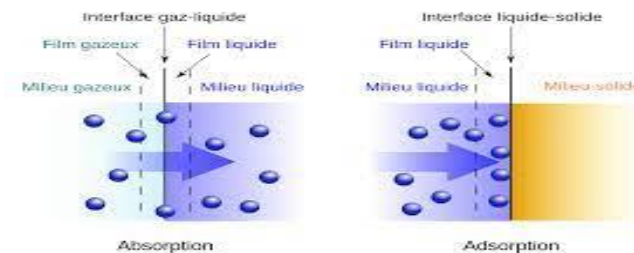


Figure I.7 : Principe d'adsorption

#### I.3.3.2. Types d'adsorption

La force d'adsorption et la nature des liens qui unissent les molécules adsorbées au solide varient dans une grande proportion selon les systèmes. Il est cependant possible de séparer l'adsorption en deux types :

- L'adsorption physique ou physisorption.
- L'adsorption chimique ou chimisorption.

#### **I.3.3.2.1. Adsorption physique**

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules de la phase gazeuse ou liquide se trouvant au contact du solide. Ces forces d'interaction font intervenir des forces de Van der Waals, ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules adsorbées et lorsqu'elles opèrent, elles correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 2 à 10K cal/mol [16].

#### **I.3.3.2.2. Adsorption chimique**

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 kcal/mol. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption [17].

### **I.4. POLLUANTS**

#### **I.4.1. Colorants**

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur, appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation, les auxochromes. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène [18].

#### **I.4.2. Pesticides**

L'étymologie du mot pesticide s'est construite à partir du suffixe «-cide» qui signifie «tuer» et de la racine anglaise pest (animal, insecte ou plante nuisible) provenant du latin Pestis (peste) qui désignait le fléau en général. Donc les pesticides sont des composés chimiques dotés de propriétés toxicologiques, utilisés par les agriculteurs pour lutter contre les animaux ou les plantes jugés nuisibles aux plantations. Le terme pesticide couvre un champ plus vaste et général

que les expressions « produit phytosanitaires » ou « produits phytopharmaceutiques » car il englobe toute substance, naturelle ou de synthèse, capable de contrôler, de repousser ou de détruire des organismes dits nuisibles, ou indésirables ou les médicaments destinés à protéger les animaux domestiques, gibiers et autres [19].

### **I.4.3 Métaux Lourds**

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine et ont un fort impact toxicologique. L'évaluation des quantités des métaux dans les déchets est nécessaire et permet d'évaluer leur potentiel polluant et par conséquent, d'entreprendre les mesures appropriées pour atténuer leur impact sur la santé des populations et sur l'environnement [19].

### **I.4.4. Antibiotiques**

Les antibiotiques sont des substances naturelles, hémi-synthétiques ou synthétiques qui sont capables d'inhiber la croissance bactérienne ou de tuer les bactéries. Le tout premier d'entre eux fut la pénicilline, un sulfamide utilisé comme antibactérien contre certaines infections à streptocoque. Ce n'est qu'en 1945, à la fin de la seconde guerre mondiale que la pénicilline est fabriquée industriellement en grande quantité et commercialisés. Quelques années plus tard en 1942, la première résistance aux sulfamines est décrite suivie en 1946 de la résistance à la pénicilline G mais c'est le japonais T. Watanabe qui démontre pour la première fois l'origine génétique de l'antibiorésistance en montrant que le gène responsable est porté par un plasmide bactérien [20].

### **I.4.5. Acide salicylique**

#### **I.4.5.1. Définition**

Le nom de l'acide salicylique est dérivé du mot latin «Salix » qui signifie l'arbre de saule. Cet acide ayant été isolé pour la première fois dans l'écorce de cet arbre en 1828. Les Indiens d'Amérique et les Eurasiens utilisaient depuis longtemps les écorces de saule (salix) pour soulager leurs maux et leurs douleurs. Il est le constituant de l'aspirine et l'acide acétylsalicylique [21].

L'acide salicylique est un acide carboxylique, considéré comme une phytohormone. Il appartient à un groupe extrêmement divers de composés phénoliques. Il est présent en abondance

dans l'écorce et les feuilles des plantes. C'est un régulateur de croissance. AS joue un rôle, notamment dans l'induction de réponse de défense des plantes contre des conditions environnementales défavorables [22].

#### I.4.5.2. Propriétés physico- chimiques

L'acide salicylique ou l'acide ortho-hydroxybenzoïque est un métabolite phénolique produit par les plantes. Il possède un anneau aromatique avec un groupe d'hydroxyle (Figure I.7). L'acide salicylique est modérément soluble dans l'eau mais fortement soluble dans les dissolvants organiques polaires. Acétylsalicylique, commercialement connu sous le nom d'aspirine [23]. Les propriétés physico-chimiques de l'acide salicylique sont présentées dans le tableau I.1.

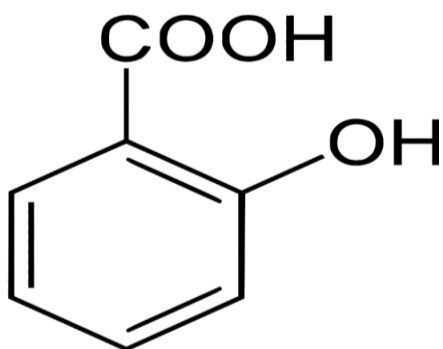


Figure I.7 : Acide salicylique .

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques de l'acide salicylique [24]

Propriétés chimiques
Formule : $C_7H_6O_3$ Masse molaire : 138,120 g/mole pH = 2,4 pKa = 2,98 à 20 °C
Propriétés physiques
Poudre cristalline Température de fusion : 157-159 °C

### I.4.5.3. Utilisations

L'acide salicylique est l'un des composés anti-stress le plus connu employé par des êtres humains. Les propriétés médicales de l'acide salicylique sont connues depuis longtemps, surtout pour son action contre la fièvre. On l'extrait principalement du saule, *salix* en latin dont il tire son nom. Dans la lutte contre la fièvre, il est désormais supplanté par d'autres médicaments plus efficaces comme l'aspirine (qui en est un dérivé), ou le paracétamol .

L'acide salicylique connaît de nombreux usages tant en cosmétique qu'en dermatologie. Il n'est désormais plus utilisé pour son action apaisante (antalgique) et on le retrouve dans de nombreux produits en dermatologie en complément d'un autre principe actif. Il est par exemple utilisé dans le traitement de l'acné, des verrues ou de l'hyperhidrose. L'acide salicylique possède aussi un puissant pouvoir antibactérien. Il réduit considérablement la quantité de microbes présente à la surface de la peau acnéique, en l'occurrence le *Propionibacterium acnes* (PBA) et le *Staphylococcus aureus* (Staphylocoque doré) .

En cosmétique, l'acide salicylique est utilisé comme actif kératolytique et antibactérien.

- Il détruit le ciment intercellulaire, et provoque ainsi l'élimination des cellules mortes. On le trouve souvent associé à l'acide lactique ou à la teinture de thuya, pour amplifier son action.
- Il freine également la prolifération de microbes à la surface de la peau.

L'acide salicylique est utilisé aussi en petites quantités comme conservateur alimentaire et antiseptique [25].

### 1.4.5.4. Toxicité

L'acide salicylique c'est un produit toxique lorsqu'il est utilisé en concentration importante ou sur une période trop longue, il peut occasionner rougeurs, picotements et démangeaisons. Il est prouvé que l'acide salicylique est très dangereux pour l'être humain à une concentration élevée. Il est capable de pénétrer et de décomposer les graisses et les lipides, provoquant des brûlures chimiques modérées de la peau. L'acide salicylique peut causer de graves problèmes environnementaux à une concentration élevée qui peut provoquer des maux de tête, des nausées et même endommager le revêtement des pores et même avoir des effets néfastes sur le foie, les reins et la rate [26].

REFERENCES

- [1] M.L. Sekirifa; Thèse de doctorat : Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux, Université d'Annaba, 2013.
- [2] P.A. Jacobs, E.M. Flanigen, J.C. Jansen, Herman van Bekkum. Introduction to Zeolite Science and Practice, 137. 2001.
- [3] W. Louisfrema ; Thèse de doctorat : Caractérisation des oxydes nanoporeux contenant des ions lourds en milieu aqueux, École doctorale 388, 9, 2016.
- [4] S. Hou *et al.*, "Adsorption removal of styrene on C-Cl grafted silica gel adsorbents," *Chemosphere*, 315, 137679, 2023.
- [5] Y. L. Ni'mah, A. P. K. Subandi, and S. Suprpto, "The application of silica gel synthesized from chemical bottle waste for zinc (II) adsorption using Response Surface Methodology (RSM)," *Heliyon*, 8, 12, 11997, 2022.
- [6] N. Chouikhi; Thèse de doctorat : Production de biométhane à partir de biogaz par technologie de séparation par adsorption PSA : optimisation numérique par approche multi-échelle, UNIVERSITE PARIS-SACLAY,2020.
- [7] P.Rouschmeyer ; Thèse de doctorat : Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes Chimie, Université paris-saclay ,2015.
- [8] S. Gu and C. Q. Lan, "Lipid-extraction algal biomass for biosorption of bivalent lead and cadmium ions: Kinetics and isotherm," *Chem. Eng. Sci.*, 276, 118778, 2023
- [9] Mekaoui, M. Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Thèse de Doctorat, 2001.
- [10] C. Meziti ;thèse de doctorat : Mise en valeur d'un déchet provenant d'une raffinerie d'huile alimentaire, Université A.MIRA-BEJAIA,2016.
- [11] I.Feddal ;thèse de doctorat : contribution a l'élimination d'un polluant organique, en milieu hydrique : bleu de methylene (bm), sur des materiaux argileux modifies, Université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbes,2016.
- [12] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier et J. Blais ;article : Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. 22, 4, 2009
- [13] S. Helali ; Thèse de doctorat : Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle. universite clude bernard lyon 1.2012.

- [14] K. Zhang, K. Yang, Y. Chen, and Y. Hu, "Ionic and pH responsive thin film composite hollow fiber nanofiltration membrane for molecular separation," *Desalination*, 496, 114709, 2020
- [15] H. Zeghache, Etude de l'adsorption des colorants sur un matériau poreux «charbon actif, Université Larbi Ben M'hidi Oum-El-Bouaghi Algerie, 2019
- [16] S. Arris chebira; Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous-produits de céréales, Thèse de Doctorat, Université de Mentouri Constantine, 26, 2008
- [17] N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Agadir.2008
- [18] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, 1999.
- [19] A. Berrazoum, Application des Biomasses à la Récupération des Polluants des Eaux Usées, Université MUSTAPHA Stambouli Mascara Algerie, 2017
- [20] Veyssiere, Anaïs, Jennifer, diplôme d'état de docteur en pharmacie, université de Bordeaux 2019.
- [21] J. Wang et al., "Highly efficient removal of salicylic acid from pharmaceutical wastewater using a flexible composite nanofiber membrane modified with UiO-66(Hf) MOFs," *Appl. Surf. Sci.* 625. 157183, 2023.
- [22] S. Nebbache, "Effet de quelques phytohormones (l'acide salicylique et l'acide gibbéréllique) sur les maladies fongiques de l'ail (*Allium sativum* L)," Thèse de Doctorat, Université Larbi Ben Mhidi Oum El Bouaghi, 2019.
- [23] M. Maarfavi, M. Zare, and S. Noorizadeh, "Structural, electronic, and thermochemical properties of salicylic acid-containing ionic liquids as active pharmaceutical ingredients," *J. Mol. Liq.* 369, 120824, 2023
- [24] V. Bernal, L. Giraldo, and J. C. Moreno-Piraján, "Thermodynamic analysis of acetaminophen and salicylic acid adsorption onto granular activated carbon: Importance of chemical surface and effect of ionic strength," *Thermochim. Acta*, vol. 683, 2020, doi: 10.1016/j.tca.2019.178467.
- [25] W. Yang, J. Kang, Y. Liu, M. Guo, and G. Chen, "Effect of salicylic acid treatment on antioxidant capacity and endogenous hormones in winter jujube during shelf life," *Food Chem.*, 397, 133788, 2022.
- [26] X. Wang, Y. Guo, X. Nan, S. Shi, X. Wang, and X. Zhang, "Preparation of inverse opal adsorbent by water-soluble colloidal crystal template to obtain ultrahigh adsorption capacity for salicylic acid removal from aqueous solution," *J. Hazard. Mater.*, 371, 362–369, 2019.

## **CHAPITRE II**

### **ADSORPTION D'ACIDE SALICYLIQUE PAR BENTONITE BRUTE ET BENTONITE MODIFIEE**

#### **II.1. INTRODUCTION**

Nous avons examiné l'adsorption d'un produit pharmaceutique acide salicylique sur la bentonite modifiée. Différents paramètres ont été considérés tels que : pH de solution, temps de contact et la température, ensuite une modélisation des données cinétique et des isothermes d'adsorption, les modèles ont été évalués par le calcul des erreurs. Enfin calcul des paramètres thermodynamique afin de décrire le processus d'adsorption.

#### **II.2. MODIFICATION DES MATERIAUX**

##### **II.2.1. Mode opératoire**

La bentonite a été modifiée par un tensioactif. Une quantité de bentonite a été mélangée avec le tensioactif un certain temps, sous agitation magnétique et à température donnée. La solution est filtrée et l'échantillon solide lavé par l'eau distillée et séché à l'étuve pendant une nuit.

#### **II.3. ADSORPTION D'ACIDE SALICYLIQUE**

##### **II.3.1. Conditions opératoire**

Pour chaque expérience d'adsorption réalisée, 20 mg de matériau sont mélangés avec 20 mL de solution d'acide salicylique à différents pH et à la concentration désirée. Le mélange est agité pendant un certain temps. La fluctuation de températures dans le thermoplongeur est  $\pm 1$  °C. Par la suite, le mélange est centrifugé. La quantité de l'acide salicylique (AS) adsorbée par la bentonite brute et modifiée est déterminée à l'aide du spectrophotomètre OPTIZEN UV-Vis.

Différents paramètres ont été considérés suite à une optimisation du pH, temps de contact et de concentration. Le tableau II.1 regroupe l'ensemble des conditions opératoires. La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g), est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e) \times \frac{V}{m} \quad \text{(II.1)}$$

Où  $C_i$  : Concentration initiale d'AS ( $\text{mg L}^{-1}$ ).



**CHAPITRE II : ADSORPTION D'ACIDE SALICYLIQUE PAR BENTONITE BRUTE ET BENTONITE MODIFIEE**

$C_e$ : Concentration de AS à l'équilibre ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

$V$  : Volume de la solution (L).

$m$  : Quantité d'adsorbant (g).

Pour l'étude cinétique,  $Q_e$  et  $C_e$  ont été remplacés par  $Q_t$  et  $C_t$ , respectivement, avec :

$Q_t$  : Quantité adsorbée à l'instant  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$C_t$  : Concentration à l'instant  $t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

**Tableau II.1** : Conditions opératoires considérées pour l'adsorption d'AS par bentonite brute et modifiée

1 / pH				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbant ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Concentration de l'adsorbant ( $\text{g L}^{-1}$ )	pH de la solution	Température ( $^{\circ}\text{C}$ )
120	80	1	3 5 7 9 11	25
2 / Cinétique				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbant ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Concentration de l'adsorbant ( $\text{g L}^{-1}$ )	pH de la solution	Température ( $^{\circ}\text{C}$ )
5 10 20 30 40 60 120 240	40 80	1	7	25 40 55
3 / Isothermes d'adsorption				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbant ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Concentration de l'adsorbant ( $\text{g L}^{-1}$ )	pH de la solution	Température ( $^{\circ}\text{C}$ )
120	20 40 60 80 100 120 160	1	7	25 40 55

### II.3.2. Obtention de la courbe d'étalonnage

La détermination de la courbe d'étalonnage a été réalisée par spectrophotométrie. L'acide salicylique a été dosé à 297 nm. L'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à 10 ppm avec  $R^2 = 0,993$ . Le tracé de la courbe d'étalonnage est représenté sur la figure II.1

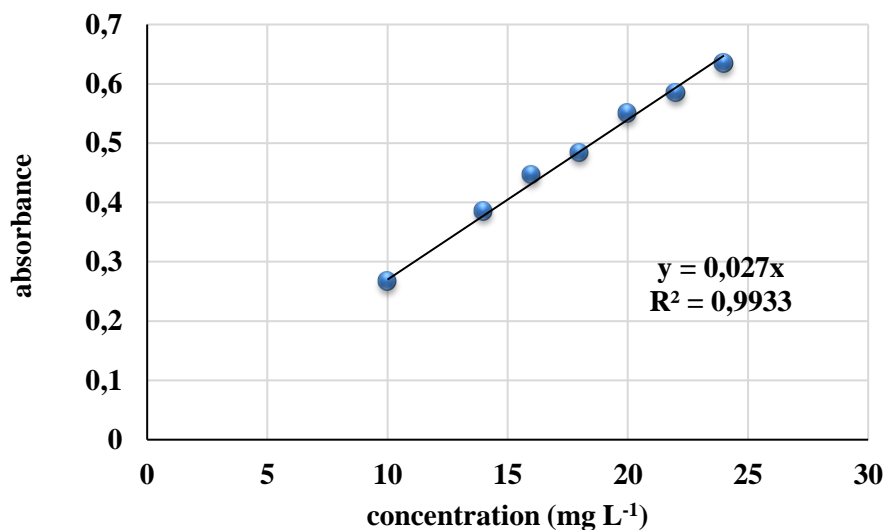
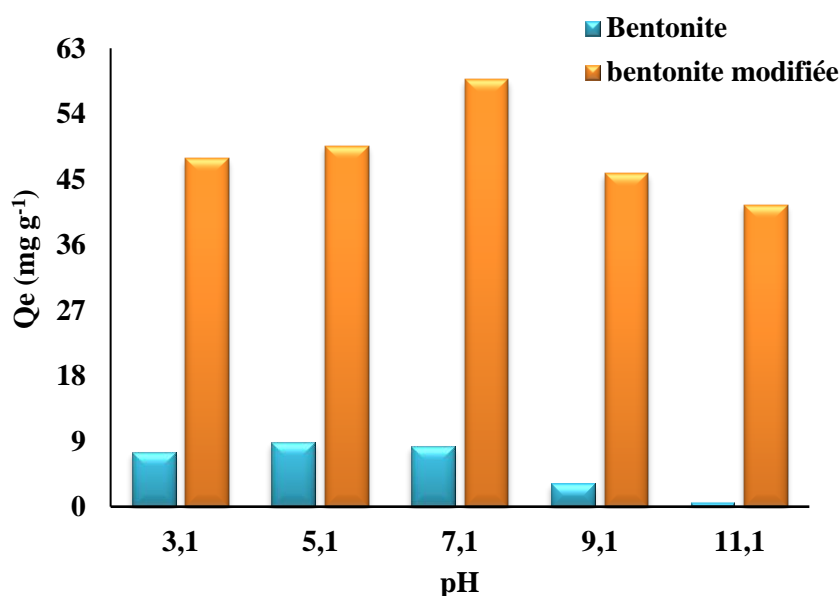


Figure II.1. Courbe d'étalonnage d'acide salicylique établie à 297 nm.

### II.4. EFFET DU pH

La figure II.2 présente l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre de l'AS par bentonite brute (bent) et bentonite modifiée (bent modifiée) en fonction du pH de solution.



**Figure II.2.** Effet du pH sur la rétention d'acide salicylique par les bentonites.

La figure II.2 montre l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre par chaque matériau en fonction du pH de la solution. La capacité de rétention dépend du pH. Elle est maximale pour un pH de 5 pour la bentonite brute et 7 pour la bentonite modifiée.

Pour la bentonite modifiée, l'adsorption d'AS est principalement attribuée à l'attraction électrostatique entre l'anion carboxylate de l'AS et la charge positive du tensioactif.

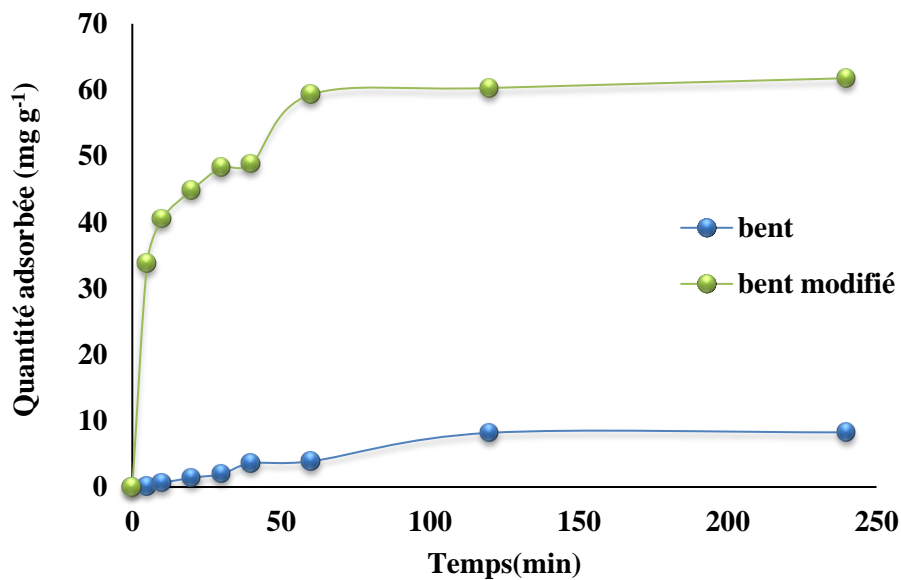
Les valeurs du pH ont une influence sur la capacité d'adsorption. L'adsorption de AS sur la bentonite modifiée varie considérablement avec le changement de la valeur du pH (figure II.2). Lorsque le pH est de 7, la capacité d'adsorption atteint le maximum de 58,65 mg/g. Par la suite, la quantité d'adsorption a diminué avec l'augmentation de la valeur du pH de la solution aqueuse de l'AS. Lorsque le pH est supérieur à 8, la quantité d'adsorption reste pratiquement inchangée. En solution acide ( $\text{pH} < 3,67$ ), l'état principal de l'AS est constitué de molécules neutres. L'ionisation de l'AS est atténuée par une concentration plus élevée d'ions hydrogène, ce qui entraîne une diminution de la capacité d'adsorption. La capacité d'adsorption peut être liée à la distribution des espèces de l'AS à différentes valeurs de pH. Lorsque le pH est élevé, la concentration plus importante de l'anion carboxylate de l'AS est bénéfique pour l'équilibre d'adsorption de l'échange d'ions. La même évolution a été trouvée par Sun et al.[1]. Au fur et à mesure que le pH augmente, davantage de l'AS sont ionisés en dianions, qui sont plus solubles dans l'eau. La concurrence entre la dissolution et l'adsorption entraînera une diminution progressive de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la valeur du pH de la solution

aqueuse de l'AS. Wilman et al. [2], ont trouvé qu'un pH=6 est meilleur pour l'adsorption de l'AS par une zéolithe modifiée. Pour la bentonite brute la variation du de pH n'influe pas sur la capacité d'adsorption d'AS.

## II.5. CINETIQUE D'ADSORPTION

L'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption, la cinétique d'adsorption.

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact est représentée sur la figure II.3.



**Figure II.3.** Evolution de la quantité adsorbée d'acide salicylique par les bentonites en fonction du temps à 25 °C.

L'adsorption d'AS est très rapide au cours des dix premières minutes, pour l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint après 120 min de contact, pour les deux échantillons. Au-delà la variation n'est plus significative. Wang et al.[3] est montré que 100 min, est suffisante pour atteindre l'équilibre dans le cas d'élimination d'AS par un polymère à base de chitosane. BESSAHA et al. [4], ont montré que le temps d'équilibre pour le rétention du méthyl orange sur la bentonite brute est de 2 heures. L'effet de la température sur la cinétique d'adsorption est représenté sur la figure II.4 et II.5.

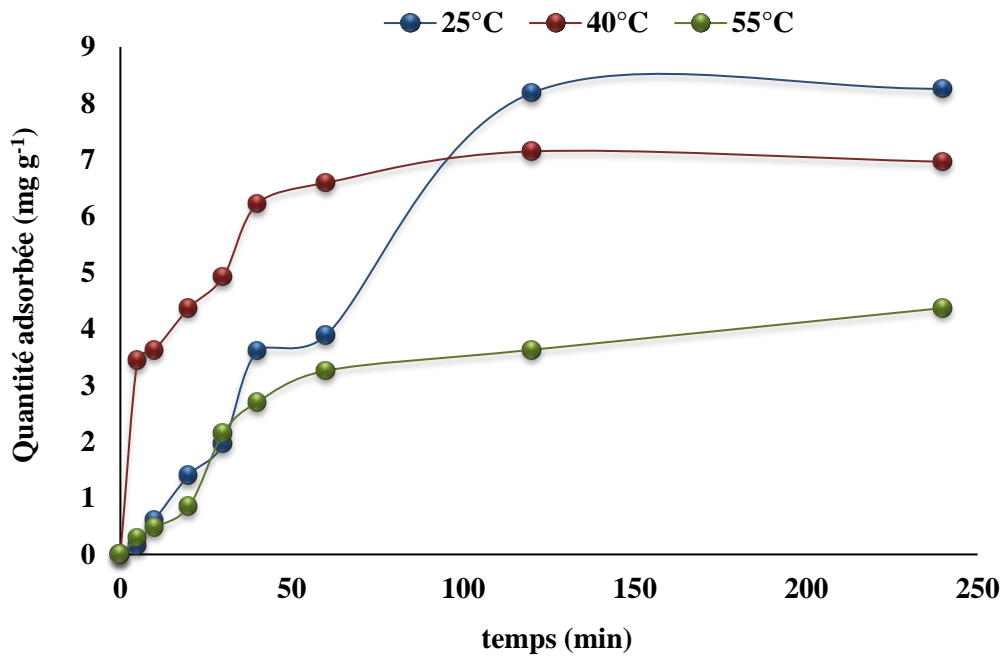


Figure II.4. Evolution de la quantité adsorbée d'acide salicylique par la bentonite brute en fonction du temps.

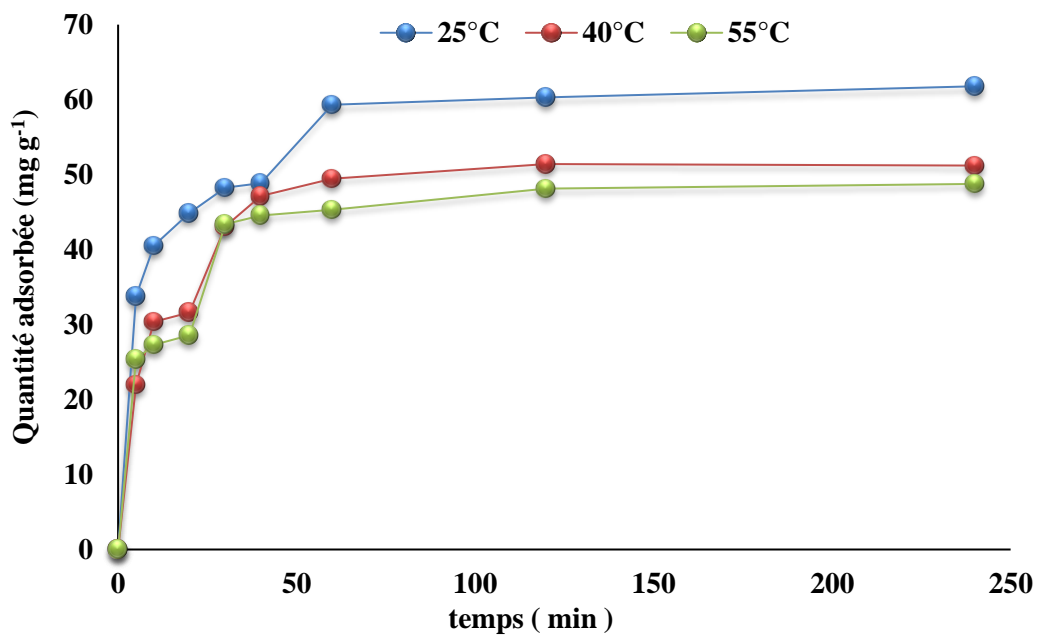


Figure II.5: Evolution de la quantité adsorbée d'acide salicylique par la bentonite modifiée en fonction du temps et la température.

Les figures II.4-5 montrent que la capacité de rétention d'AS par la bentonite brute et modifiée n'est pas influencée par la température. Wang et al.[5], ont montré que la température n'influe pas sur l'adsorption de l'AS par polypyrrole-TiO<sub>2</sub>

### **II.5.1. Modélisation des données cinétique**

#### II.5.1.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [6] est basée sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t, soit:

$$dQ_t/dt = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{II.2})$$

Où  $Q_t = 0$  à  $t = 0$ , l'équation II.2 peut être intégrée comme suit:

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (k_1 \cdot t / 2,303) \quad (\text{II.3})$$

$Q_e$ : quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$Q_t$ : quantité adsorbée au temps t ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$k_1$ : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ );

t : temps de contact (min);

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de  $\log (Q_e - Q_t)$  en fonction du temps est une droite de pente  $- k_1/2,303$ . Les paramètres de linéarisation des données cinétique sont regroupés dans le tableau II.2

**Tableau II.2:** Paramètres de linéarisation du modèle de pseudo-premier ordre.

Adsorbants	Modèle de pseudo-premier ordre					
	T (°C)	Concentration de l'adsorbat (mg L <sup>-1</sup> )	Q <sub>exp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Q <sub>ecal</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Bent	25	40	1,425	2,263	0,0557	0,832
		80	8,184	8,402	0,012	0,942
Bent modifiée	25	40	42,940	15,966	0,0315	0,639
		80	60,295	48,518	0,056	0,870
Bent	25	80	8,184	8,402	0,012	0,942
	40		7,147	5,762	0,0398	0,949
	55		3,629	4,437	0,039	0,96
Bent modifiée	25	80	60,295	48,518	0,056	0,870
	40		51,406	43,431	0,053	0,974
	55		48,146	34,866	0,048	0,881

Nous constatons que ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats (Tableau II.2), car l'ensemble des valeurs de coefficient de détermination sont faibles, ainsi une différence entre les valeurs des quantités adsorbées calculées et expérimentales confirme la non validité de ce modèle (Figure II.6 et II.7).

#### II.5.1.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ho et McKay [7] ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation :

$$dQ_t/dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad \text{(II.4)}$$

En intégrant l'équation II.4 et en notant que  $Q_t = 0$  à  $t = 0$ , l'équation obtenue après réarrangement devient :

$$t / Q_t = (1 / k_2 \cdot Q_e^2) + t / Q_e \quad \text{(II.5)}$$

Où  $k_2$  est la constante de vitesse de pseudo-second ordre (g mg<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>)

**CHAPITRE II : ADSORPTION D'ACIDE SALICYLIQUE PAR BENTONITE BRUTE ET BENTONITE MODIFIEE**

La vitesse initiale d'adsorption,  $h$ , à  $t \rightarrow 0$  est définie comme :

$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \quad \cdot \quad (\text{II.6})$$

$h$ ,  $Q_e$  et  $k_2$  sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de  $t / Q_t$  en fonction de  $t$ . Les paramètres de linéarisation l'ajustement non-linéaire de ce modèle sont présentés dans le tableau II.3

**Tableau II.3:** Paramètres de linéarisation du modèle de pseudo-second ordre.

Adsorbants	Modèle de pseudo-second ordre						
	T (°C)	Concentration (mg L <sup>-1</sup> )	Q <sub>exp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Q <sub>ecal</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	h (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	K <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> in <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Bent	25	40	1,425	2,160	0,028	0.006	0,827
Bent modifiée	25	40	42,94	21,834	-21,141	-0,044	0,989
		80	60,295	63,694	8,681	0,002	0,999
Bent	40	80	7,147	7,309	0,810	0,015	0,997
	55		3,629	6,188	0,072	0,002	0,879
Bent modifiée	25	80	60,295	63,694	8,681	0,002	0,999
	40		51,406	53,191	7,241	0,003	0,999
	55		48,146	50,505	6,676	0,003	0,998

Les résultats montrent que le modèle de pseudo deuxième ordre s'applique car R<sup>2</sup> est 0,99, pour la majorité des échantillons. Wang et al. [8] ont également constaté que le modèle s'applique pour le cas d'adsorption de l'AS par MOFs. Les figures (Figure II.7 et II.8) montrent la cinétique d'adsorption expérimentale et théorique d'après le modèle pseudo premier ordre et deuxième ordre, à différentes températures et pour les deux matériaux.



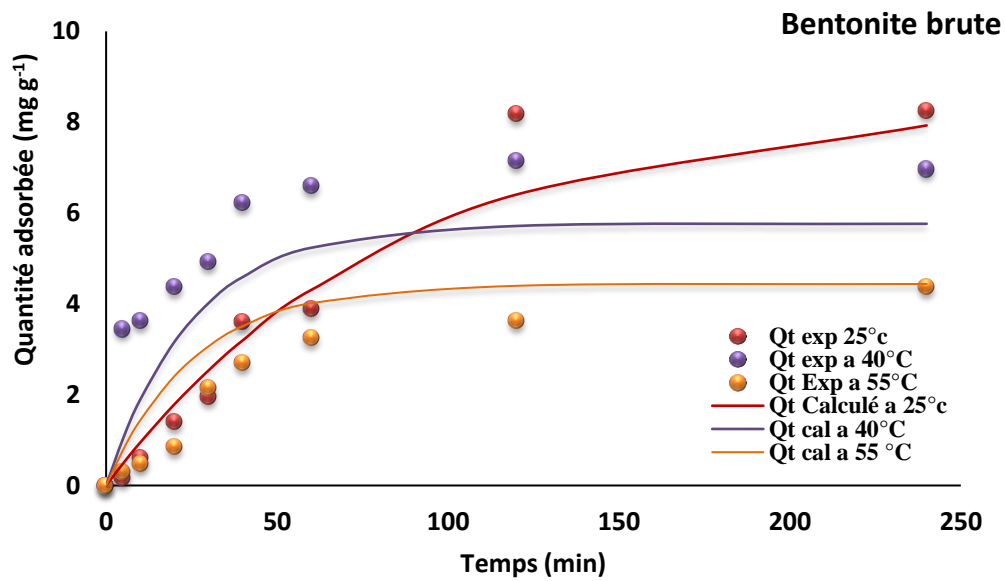


Figure II.6. Modélisations des données cinétiques de l'adsorption de l'AS par Bentonite brute utilisant le pseudo-premier ordre (●●● exp, — cal).

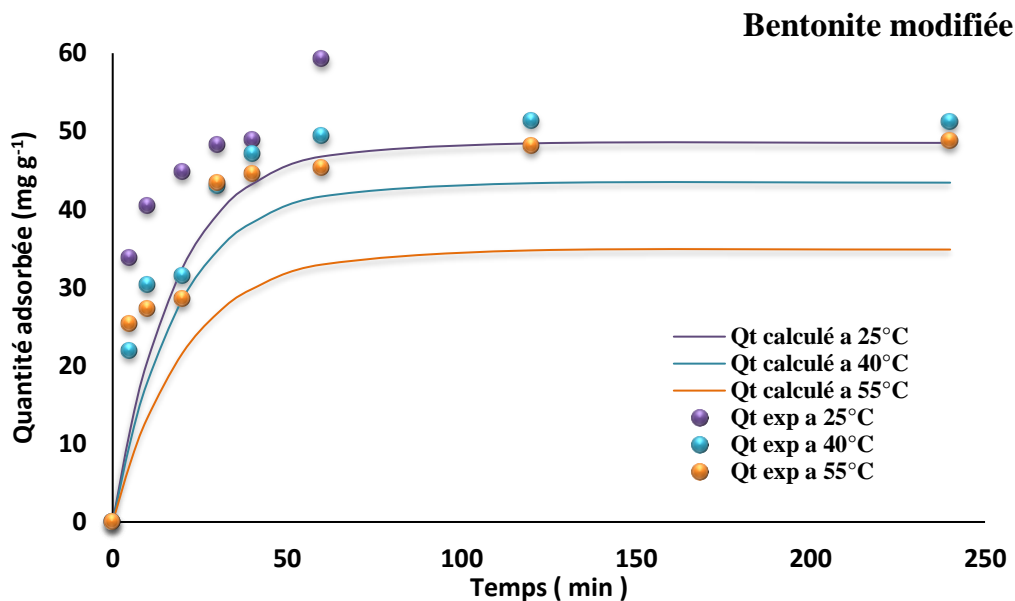


Figure II.7. Modélisations des données cinétiques de l'adsorption de l'AS par Bentonite modifiée utilisant le pseudo-premier ordre (●●● exp, — cal).

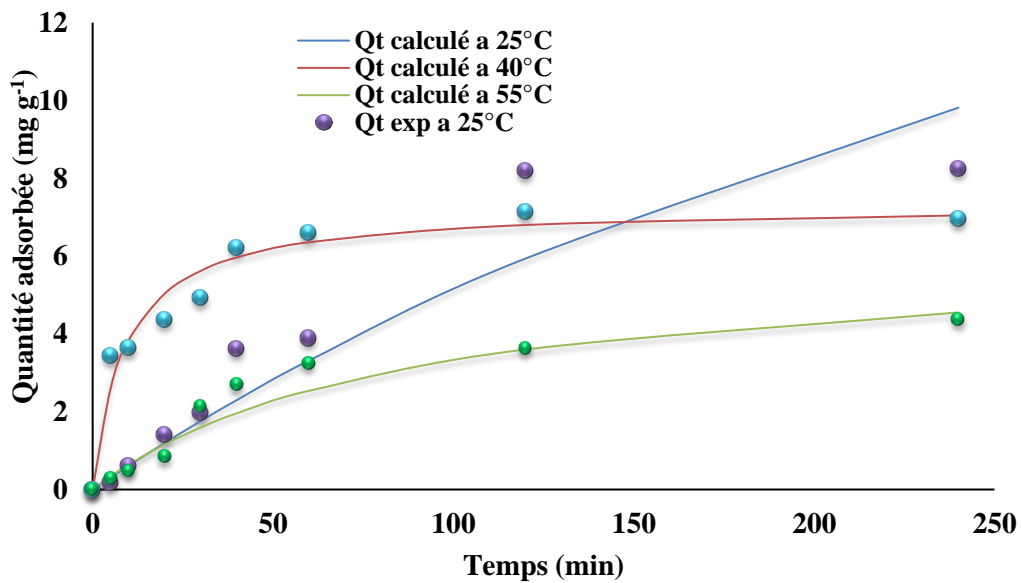


Figure II.8: Modélisations des données cinétiques de l'adsorption de l'AS par Bentonite brute utilisant le pseudo-second-ordre (●●● exp, — cal).

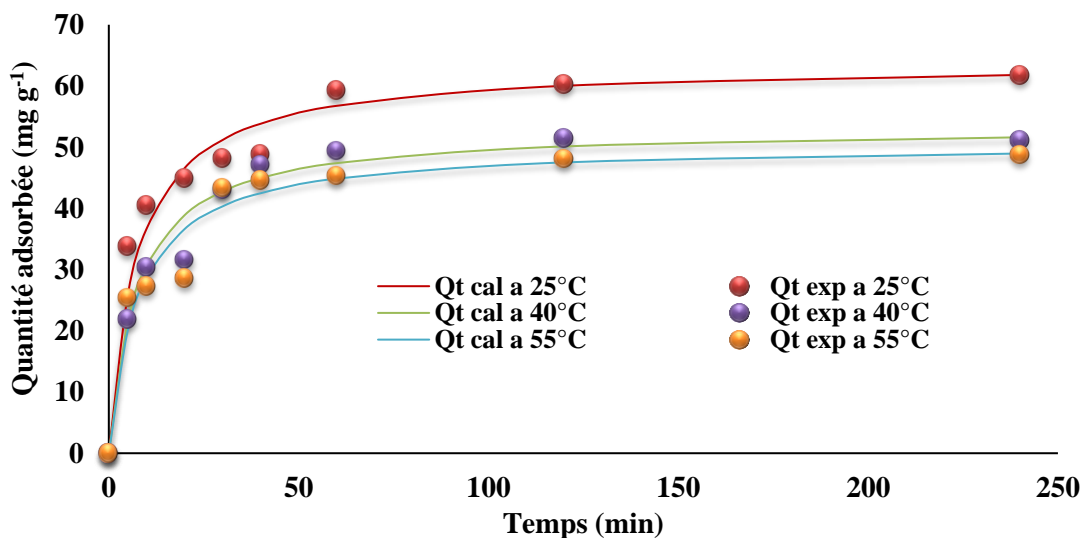


Figure II.9: : Modélisations des données cinétiques de l'adsorption de l'AS par Bentonite modifiée utilisant le pseudo-second-ordre (●●● exp, — cal).

### II.5.1.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le procédé d'adsorption à partir d'une solution aqueuse vers des solides poreux, passe par plusieurs étapes:

- Transport dans la solution.
- Diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite;

- Diffusion dans le liquide retenu dans les pores, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire;
- Adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites.

La première étape n'a aucun effet sur la limitation de vitesse, puisque les expériences sont réalisées sous forte agitation. Des études antérieures ont montré que la dernière étape s'effectue très rapidement pour l'adsorption des molécules organiques dans des adsorbants poreux. En conséquence, les diffusions externe ou interne peuvent être des facteurs de contrôle de vitesse.

Pendant l'adsorption, le transfert de matière subit une série de résistances qui peuvent être externes, quand les molécules de soluté diffusent vers la surface externe des particules de l'adsorbant, à travers un film de soluté. Elles peuvent être aussi internes, lorsque les molécules de soluté diffusent vers les sites d'adsorption, à travers le liquide remplissant les pores.

A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris [9] ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat ( $Q_t$ ) varie linéairement avec  $t^{1/2}$ , selon l'équation:

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + l \quad (\text{II.7})$$

Où  $k_{id}$  est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $\text{mg g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ )

L'ordonnée à l'origine,  $l$  renseigne sur l'épaisseur de la couche limite: une grande valeur de  $l$  correspond à une couche limite épaisse.

Les tracés de la courbe:  $Q_t = f(t^{1/2})$  ne sont pas linéaires et mettent en évidence trois tronçons bien distincts. Une première portion linéaire, suivie par une incurvation pour atteindre par la suite un plateau. Cette segmentation révélerait l'existence de trois étapes successives d'adsorption. La première étape, étant plus rapide que la seconde, est attribuée à l'adsorption sur la surface externe. Elle correspond à la diffusion dans la couche limite des molécules de soluté, l'adsorbat migrant de la solution vers la surface externe de l'adsorbant. Le second tronçon est attribué à la diffusion intra-particulaire, laquelle détermine la vitesse de contrôle du mécanisme d'adsorption. Le plateau correspond à un état d'équilibre: la diffusion intra-particulaire ralentit, conduisant à un maximum d'adsorption et une très faible concentration d'adsorbat dans la solution. La pente du second tronçon caractérise la constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire,  $k_{id}$ , l'ordonnée à l'origine,  $l$ , représentant l'épaisseur de la couche limite.

**Tableau II.4 :** Paramètres de linéarisation du modèle de diffusion intra-particulaire.

Adsorbants	Diffusion intra-particulaire					
	T (°C)	Concentration (mg L <sup>-1</sup> )	Q <sub>eexp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>id</sub> (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	l (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Bent	25	80	8,184	0,562	0	0,998
	40		7,147	0,694	1,374	0,949
	55		3,629	0,169	1,779	0,965
Bent modifiée	25	80	60,295	4,292	25,392	0,963
	40		51,406	7,409	2,653	0,953
	55		48,145	6,706	3,972	0,927

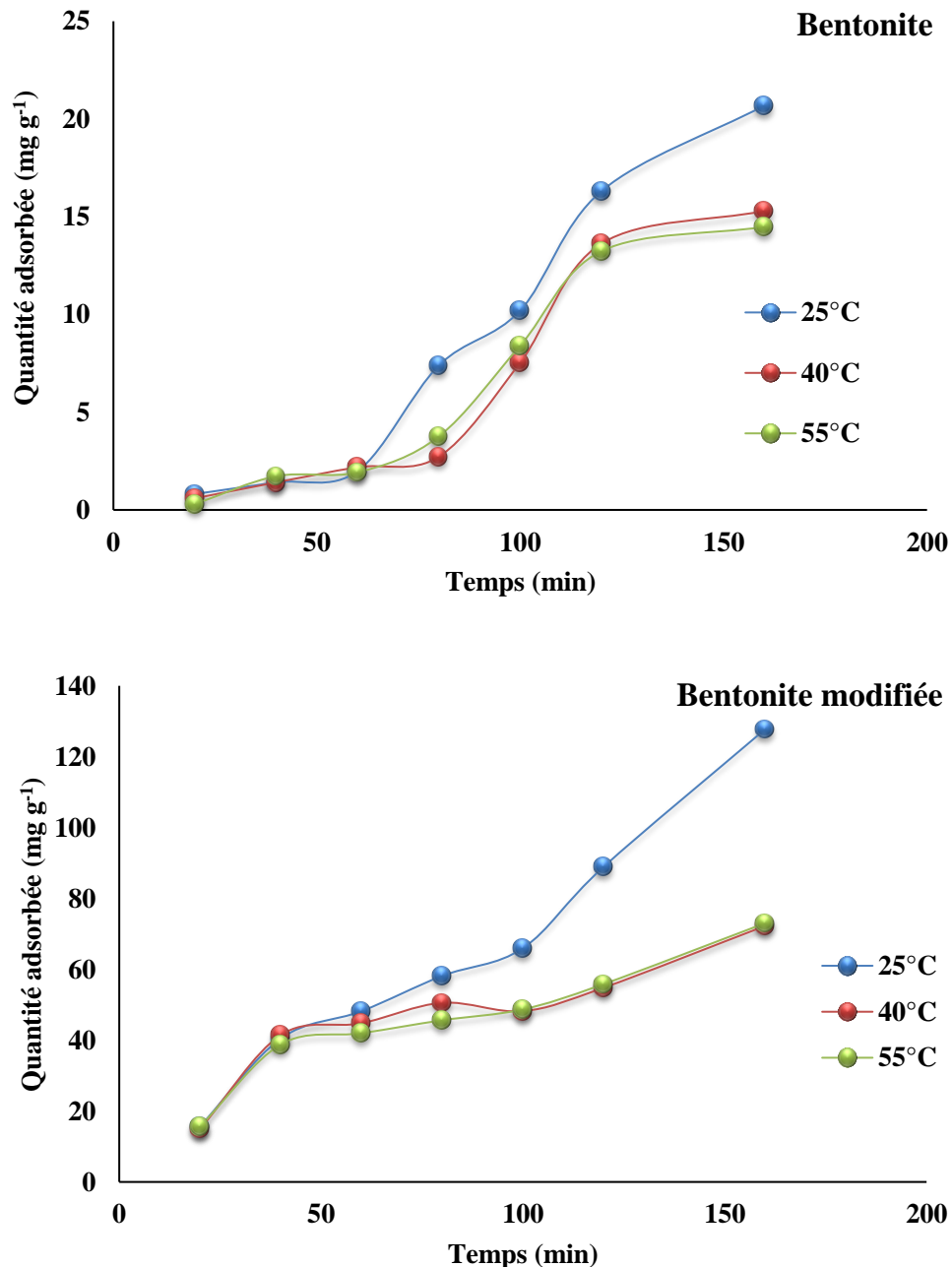
Les coefficients de détermination représentés dans le tableau II.4 sont globalement supérieur à 0,93. Ces résultats confirment bien la diffusion intra-particulaire. Moniri et al. [10] ont trouvé la même évolution pour le cas de l'élimination d'AS par une résine préparée.

## II.6. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption d'acide salicylique à 25, 40 et 55 °C, par la bentonite brute et celle modifiée, sont représentées sur la figures II.10, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q<sub>e</sub> (mg g<sup>-1</sup>), en fonction de la quantité d'AS restante en solution à l'équilibre, C<sub>e</sub> (mg L<sup>-1</sup>).

Dans l'intervalle de températures considéré, les isothermes mettent en évidence une diminution de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente ; ce qui signifie que le processus mis en jeu est exothermique. A titre d'exemple, Bentonite modifiée adsorbe 60,29 et 48,14 mg g<sup>-1</sup> à 25 et 55 °C, respectivement. Une température basse favorise considérablement l'efficacité de nos adsorbants.

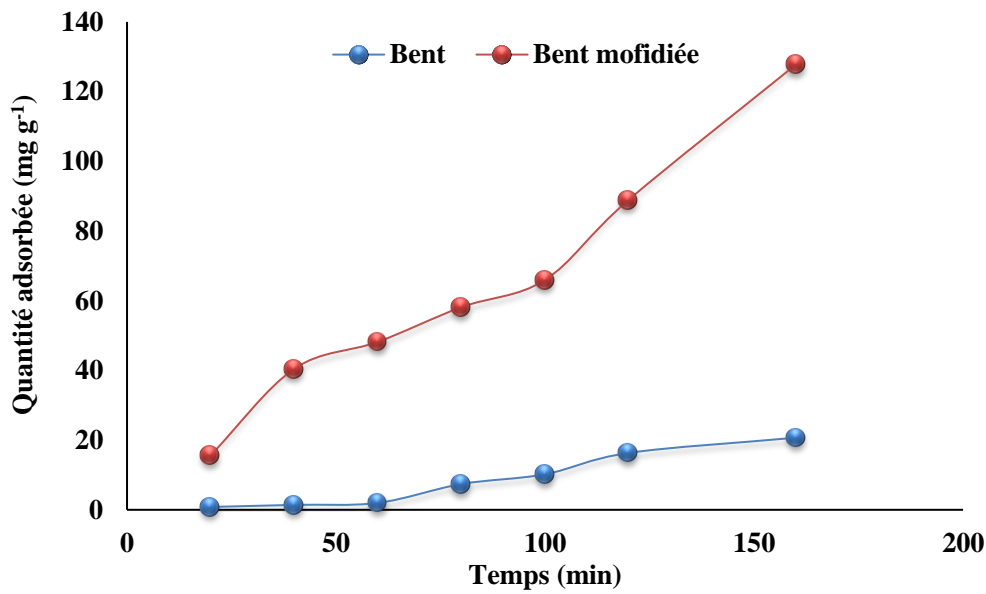
Les isothermes d'adsorption (figure II.10) ont été classées par Giles et al. [11] en quatre principales classes, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associé à ces isothermes, est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations du soluté. En utilisant cette classification, les isothermes expérimentales obtenues sont de type L.



**Figure II. 10.** Isothermes d'adsorption de l'acide salicylique par les bentonites à différentes températures.

## II.7. AFFINITE D'ADSORPTION

L'affinité d'adsorption est la quantité d'acide salicylique adsorbée par les échantillons, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité relative aux Bent et Bent modifiée, mesurée à 25 °C, est représentée sur la figure II.11. Nous remarquons que la bentonite modifiée présente la plus grande affinité.



**Figure II.11.** Affinité d'adsorption d'acide salicylique par la Bentonite et la Bentonite modifiée à 25°C.

## II.8. DESCRIPTION DES ISOTHERMES

### II.8.1. Généralités

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme représente un aspect important de l'analyse des données. La corrélation de ces derniers, à l'équilibre, par des équations empiriques ou théoriques est essentielle pour la simulation pratique de systèmes d'adsorption. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir et de Freundlich sont largement utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser à travers la méthode des moindres carrés. Nous examinerons ces deux modèles classiques, en vue de décrire les isothermes expérimentales.

### II.8.2. Isotherme de Langmuir

Langmuir [12], considérant les hypothèses suivantes, une surface librement atteinte, des sites localisés sans interaction mutuelle et énergétiquement équivalents, propose dans le cas d'une adsorption mono moléculaire, la formule générale suivante:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II.8})$$

Avec:

$Q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g<sup>-1</sup>) ;

$Q_m$  : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg g<sup>-1</sup>) ;

$C_e$  : Concentration à l'équilibre (mg L<sup>-1</sup>) ;

$K_L$  : Constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L mg<sup>-1</sup>).

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$C_e/Q_e = 1/Q_m \cdot K_L + C_e / Q_m \quad (\text{II.9})$$

Si l'équation II.9 est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées  $C_e/Q_e = f(C_e)$  une droite de pente  $1/Q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/Q_m \cdot K_L$ . Les principaux résultats figurent dans le tableau II.5.

**Tableau II.5:** Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir

Echantillons	T (°C)	$Q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>Bent</b>	25	-5,345	-0,006	0,599
	40	-5,277	-0,005	0,677
	55	-3,049	-0,006	0,693
<b>Bent modifiée</b>	25	151,515	0,027	0,575
	40	72,993	0,060	0,928
	55	75,188	0,050	0,920

La représentativité d'un modèle théorique vis-à-vis des données expérimentales est basée sur le coefficient de détermination,  $R^2$ .

On remarque que le modèle de Langmuir ne décrit pas les isothermes expérimentales, car les coefficients de détermination,  $R^2$ , sont faibles pour l'ensembles des échantillons. Nunell et

al.[13] ont constaté que Langmuir ne décrit pas les isotherme d'adsorption de l'AS par le charbon actif.

### **II.8.3. Isotherme de Freundlich**

Freundlich [14] considère qu'il y a différents types des sites d'adsorption d'énergie différente, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites. L'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure, ce qui confine son application aux milieux dilués. Bien qu'empirique, le modèle de Freundlich est très employé pour caractériser les systèmes solution-solide. Il se présente sous la forme:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{(II.10)}$$

Avec:

$Q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ;

$C_e$  : Concentration à l'équilibre ( $\text{mg L}^{-1}$ ) ;

$K_F$  : Constante tenant compte de la capacité d'adsorption ( $\text{L g}^{-1}$ ) ;

$n$  : Constante tenant compte de l'intensité d'adsorption ;

Les valeurs de  $n > 1$  indiquent une adsorption favorable, des valeurs de  $n < 1$  révèlent une faible adsorption.

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  est une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_F$ . Les paramètres de linéarisation sont représentés dans le tableau II.6.



**Tableau II.6:** Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.

Echantillons	T (°C)	K <sub>F</sub>			n	R <sup>2</sup>
<b>Bent</b>	25	0,003			0,587	0,886
	40	0,004			0,624	0,894
	55	0,001			0,527	0,961
<b>Bent modifiée</b>	25	7,739			1,589	0,866
	40	13,568			2,927	0,685
	55	11,806			2,695	0,838

D'après le tableau II.6, le modèle de Freundlich ne décrit pas les isothermes expérimentales, car les coefficients de détermination sont faibles.

#### II.8.4. Modèle de DRK (Dubinin- Radushkevick-Kaganer)

Le modèle DRK [15] est utilisé pour représenter l'interaction entre l'adsorbant et la surface de l'adsorbant selon l'équation suivante:

$$\ln Q_e = \ln Q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{II.11})$$

Dont :

Q<sub>e</sub>: quantité adsorbée (mol/g) ;

β: constante reliée à l'énergie d'adsorption (mol<sup>2</sup>/J<sup>2</sup>) ;

Q<sub>m</sub>: capacité de saturation théorique (mol/g) ;

ε: Potentiel Polanyi (kJ/mol) ;

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \left( \frac{1}{C_e} \right) \right) \quad (\text{II.12})$$

R: constante de gaz (8.314 J/mol K) ;

T: température adsorbée (K) ;

Alors l'énergie E (kJ/mol) :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (\text{II.13})$$

**Tableau II.7:** Paramètres de linéarisation du modèle de Dubinin-Radushkevick--Kaganer

Adsorbants	T (°C)	$\beta$	$Q_m$	E (kJ/mol)	$R^2$
<b>Bent</b>	25	$2.10^{-4}$	7,975	50	0,511
	40	$1.10^{-4}$	5,966	70,711	0,556
	55	$2.10^{-4}$	6,770	50	0,736
<b>Bent modifiée</b>	25	$6.10^{-6}$	75,317	288,676	0,808
	40	$5.10^{-6}$	56,385	316,228	0,841
	55	$4.10^{-6}$	52,547	353,553	0,879

L'isotherme de DRK est généralement appliquée pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie gaussienne sur une surface hétérogène. Les résultats indiquent que le modèle ne décrit pas les isothermes d'adsorption car les coefficients de détermination sont faibles.

### II.8.5. Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin [16] utilisé possède l'avantage de pouvoir représenter les résultats sur des gammes de concentrations étendues et permet d'accéder à la variation de l'énergie d'adsorption. La principale hypothèse est que le terme d'affinité diminue linéairement avec l'augmentation de l'adsorption sur la surface du matériau. Cette baisse de l'affinité est liée aux interactions entre molécules si la surface de l'adsorbant est uniforme, dans le cas d'une surface non uniforme, ces interactions entre molécules peuvent se superposer à ceux dus à l'hétérogénéité de la surface.

L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante:

$$Q_e = \frac{RT(\ln K C_e)}{b} \quad (\text{II.14})$$

R=8.314 J/mol K ;

T=Température absolue (K) ;

K=constante de Temkin (L/mg) correspondant à l'énergie maximale de liaison ;

B=RT/b est liée à la chaleur d'adsorption ;

La forme linéaire de l'équation II.14 est la suivante :

$$Q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln K + \left(\frac{RT}{b}\right) \ln C_e \quad (\text{II.15})$$

Le tracé de  $Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  permet la détermination de B et K à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine respectivement. Les paramètres sont regroupés dans le tableau II.8.

**Tableau II.8:** Paramètres de linéarisation du modèle de Temkin

Echantillons	T (°C)	B	K (L/mg)	R <sup>2</sup>
<b>Bent</b>	25	264,22	0,034	0,724
	40	377,29	0,034	0,721
	55	398,56	0,034	0,652
<b>Bent modifiée</b>	25	79,64	0,353	0,720
	40	209,04	1,465	0,763
	55	87,79	0,984	0,849

D'après les valeurs de coefficient de détermination trouvées (tableau II.8), on constate que le modèle de Temkin ne s'applique pas

#### II.8.6. Calcul des erreurs

La corrélation entre les résultats expérimentaux et un modèle d'adsorption peut aider à comprendre le mécanisme d'adsorption et l'hétérogénéité des résultats. Le mécanisme d'adsorption et l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant également importante pour la conception et l'exploitation pratique des systèmes d'adsorption.

Six expressions d'erreur [17] [18], **RMSE**,  $\chi^2$ , **SSE**, **ARE**, **SAE**, et **ERM**, ont été adoptées pour résoudre les équations de l'isotherme en minimisant les erreurs entre les données théoriques de  $Q_e$  calculées à partir des équations et les données expérimentales. Les tableaux II.9 et II.10, regroupent les résultats trouvés.

**Tableau II.9:** Erreurs calculées pour les isothermes d'adsorption de l'AS par la bentonite brute.

<b>Erreurs</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Langmuir</b>	<b>Freundlich</b>	<b>Temkin</b>	<b>DRK</b>
<b>ARE</b>	25	46,16	38,05	515,76	92,11
	40	26,61	34,59	158,83	96,11
	55	471,54	330,88	204,83	68,42
<b>X<sup>2</sup></b>	25	20,10	4,13	27,44	40,54
	40	8,53	5,53	0,51	32,40
	55	464,53	3,22	3,12	22,69
<b>RMSE</b>	25	9,46	2,21	9,87	6,42
	40	3,34	2,41	0,83	5,09
	55	172,16	1,99	2,84	4,41
<b>SSE</b>	25	626,58	34,04	681,22	288,13
	40	78,21	40,60	4,85	181,58
	55	207483,63	27,87	56,50	136,23

On remarque que pour le cas du modèle DRK, les valeurs de l'erreur calculée par les différentes expressions présente globalement la plus grande valeur comparant avec les autres modèles (Tableau II.9). Par contre le modèle de Freundlich présente les plus faibles valeurs des erreurs. Bien que le modèle de Langmuir et Temkin ont des valeurs de  $R^2$  supérieures par rapport au modèle de Freundlich.

**Tableau II.10** : Erreurs calculées pour les isothermes d'adsorption d'AS par la bentonite Modifiée.

Erreurs	T (°C)	Langmuir	Freundlich	Temkin	DRK
ARE	25	17,60	19,62	21,12	21,63
	40	16,67	20,62	16,35	40,57
	55	15,46	14,79	118,21	12 ,30
X <sup>2</sup>	25	28,46	23,01	27,20	50,99
	40	21,83	14,68	134,48	11.13
	55	12,41	7,81	185,57	10 ,76
RMSE	25	17,35	15,65	17,76	23,09
	40	9,35	8,07	19,36	8,56
	55	7,89	6,12	52,20	8,89
SSE	25	2107,73	1714,31	2206,83	3732,59
	40	612,18	455,93	2623,76	512,78
	55	435,89	262,47	19074,81	553,48

Le cas de bentonite modifiée, les modèles de Temkin et langmuir présentent les plus faibles valeurs des erreurs par rapport aux autres modèles. Les valeurs sont en accord avec les valeurs de R<sup>2</sup> calculées.

### II.8.7. Modélisation non linéaire

En raison du problème inhérent à la linéarisation, les ensembles des paramètres isothermes ont été déterminés par régression non linéaire. Cela fournit une méthode mathématiquement rigoureuse pour déterminer les paramètres isothermes en utilisant la forme originale de l'équation isotherme. Les données d'équilibre d'adsorption pour l'adsorption de l'AS sur les bentonites ont été analysées par une analyse d'ajustement de courbe non linéaire. Deux modèles non linéaires sont utilisés, le modèle de de Redlich-Peterson (R-P) [19] et celui de Temkin.

Les Tableaux II.11-12 donnent l'estimation des paramètres de l'ajustement non linéaire et les erreurs calculées de Redlich Peterson (bentonite brute) et Temkin (bentonite modifiée).

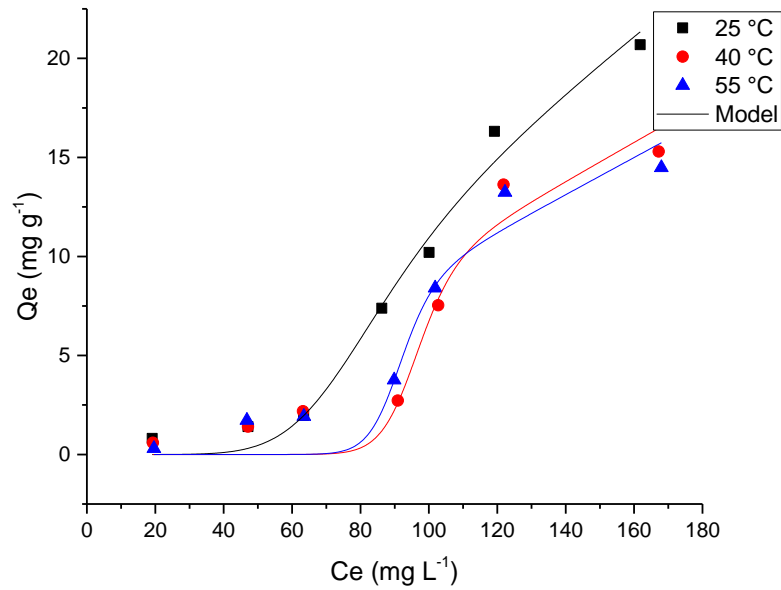
**Tableau II.11 :** Paramètres de de l'ajustement non linéaire du modèle de R-P pour la bentonite brute.

T (°C)	Paramètres		Erreurs	
	25	$K_{R-P}$	0,133	$\chi^2$
$a_{r-p}$		$1,86 \times 10^{11}$	$R^2$	0,986
$\beta$		-5,96		
40	$K_{R-P}$	0,098	$\chi^2$	2,950
	$a_{r-p}$	$3,55 \times 10^{34}$	$R^2$	0,947
	$\beta$	-17,44		
55	$K_{R-P}$	0,094	$\chi^2$	2,920
	$a_{r-p}$	$5,66 \times 10^{36}$	$R^2$	0,942
	$\beta$	-18,76		

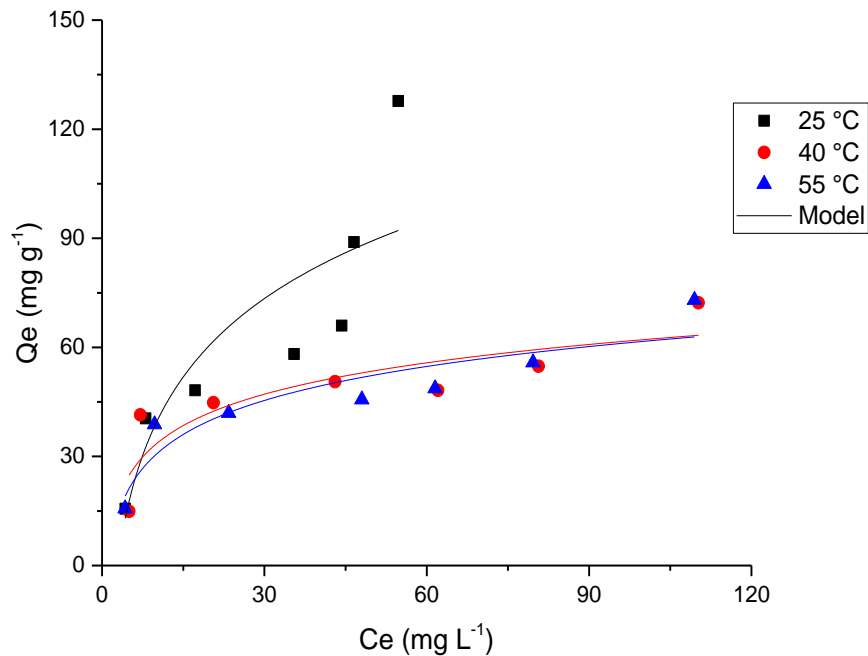
**Tableau II.12 :** Paramètres de de l'ajustement non linéaire du modèle de Temkin pour la bentonite modifiée.

T (°C)	Paramètres		Erreurs	
	25	$K$ (L /mg)	1,021	$\chi^2$
$b$		185,18	$R^2$	0,848
40	$K$ (L /mg)	1,465	$\chi^2$	84,15
	$b$	199,07	$R^2$	0,760
55	$K$ (L /mg)	0,370	$\chi^2$	444,48
	$b$	79,663	$R^2$	0,718

Les isothermes expérimentales et théoriques obtenus par le modèle non linéaire à différentes températures sont représentées sur les figures II.12 et II.13.



**Figure II. 12.** Isothermes d'adsorption de l'AS par la bentonite brute expérimentales (●◆■) et théoriques (—) obtenus par le modèle non linéaire de Redlich Peterson, à 25, 40 et 55 °C.



**Figure II. 13.** Isothermes d'adsorption de l'AS par la bentonite modifiée expérimentales (●◆■) et théoriques (—) obtenus par le modèle non linéaire de Temkin, à 25, 40 et 55 °C.

### II.9. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Le tableau II.13 compare la quantité maximale adsorbée de l'acide salicylique par la bentonite modifiée avec d'autres adsorbants. On remarque nos adsorbants présentent une capacité d'adsorption supérieure par rapport à la majorité des matériaux utilisés.

**Tableau II.13:** Capacités de fixation d'AS par différents adsorbants reportées dans la littérature.

Adsorbants	Q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	References
Membrane composite en nanofibres modifiée par UiO-66(Hf) MOFs	128,21	[8]
Zéolithe Y modifiée	3,90	[2]
Chitosane (CS)-acrylamide (AM)	106,50	[1]
Charbon actif	179	[13]
Peau de banane traitée par micro-ondes (BPC)	36,39	[20]
Olypyrrole-TiO <sub>2</sub> composé	32,4	[5]
polymère à base de chitosane (AGCTS)	62	[21]
<b>Bentonite modifiée</b>	<b>127,74</b>	<b>Cette étude</b>

### II.10. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs,  $\Delta G$ , de l'enthalpie,  $\Delta H$ , et de l'entropie,  $\Delta S$ , permettent de prévoir la spontanéité d'un processus d'adsorption. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique qui peut être soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ). La mesure de la chaleur  $\Delta H$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff [28]:

$$\ln K_d = (- \Delta H/R.T) + (\Delta S/R) \quad \text{(II.16)}$$

Où

K<sub>d</sub>: Coefficient de distribution ;

$\Delta H$ : Enthalpie (Joule mole<sup>-1</sup>) ;

$\Delta S$ : Entropie (Joule mole<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) ;

T: Température absolue (K) ;



R: Constante des gaz parfaits (8,32 Joule mole<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> ;

Le coefficient de distribution  $K_d$  représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit:

$$K_d = Q_e / C_e \quad (\text{II.17})$$

Le tracé linéaire est obtenu en portant  $\ln K_d$  en fonction de l'inverse de la température, l'enthalpie standard,  $\Delta H$ , et l'entropie standard,  $\Delta S$ , sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement.

L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs,  $\Delta G$ :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{II.18})$$

Le tableau II.14 regroupe les grandeurs thermodynamiques déterminées pour l'adsorption de l'AS par les bentonites.

**Tableau II.14:** Grandeurs thermodynamiques

Echantillons	$\Delta H$ (kJ mole <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (kJ mole <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ mole <sup>-1</sup> )		
			25 °C	40 °C	55 °C
<b>Bent</b>	27,502	-0,118	-7,664	-9,434	-11,203
<b>Bent modifiée</b>	12,135	-0,032	21,732	22,216	22,699

Dans le cas d'une physisorption, la variation de l'énergie libre se situe entre 0 et 20 kJ mole<sup>-1</sup>, quant à la chimisorption, elle se trouve dans l'intervalle 80-400 kJ mole<sup>-1</sup>.

Les valeurs de l'énergie libre ( $\Delta G$ ) trouvées, indiquent que le processus d'adsorption est spontané pour la bentonite et non spontané pour la bentonite modifiée. Les valeurs de  $\Delta H$  sont positives, montrent la nature endothermique du processus d'adsorption. La fixation de AS sur la surface des matériaux aboutit, par ailleurs, à un système adsorbat-adsorbant ordonné ( $\Delta S < 0$ ). Yang et al. [22], ont abouti à la même évolution dans le cas d'adsorption de l'AS par un polymères hyperréticulés à base de phosphore.

## **II.11. CONCLUSION**

Dans ce chapitre on a étudié l'adsorption d'acide salicylique par une bentonite brute et modifiée. L'effet du pH a montré qu'un pH de 7 est meilleur pour l'adsorption d'AS par la bentonite modifiée, l'adsorption d'AS est principalement attribuée à l'attraction électrostatique entre l'anion carboxylate de l'AS et la charge positive du tensioactif. Mais la variation du de pH n'influe pas sur la capacité d'adsorption d'AS par la bentonite brute. L'étude cinétique révèle l'application du modèle pseudo second ordre et la diffusion intraparticulaire s'applique aussi. Les isothermes d'adsorption montrent que l'augmentation de la température diminue la capacité d'adsorption. La modélisation linéaire a montré qu'aucun modèle a été appliqué pour les isothermes d'adsorption de l'AS par les bentonites. Les modèles non linéaires de Redlich Peterson et Temkin sont applicables pour la bentonite brute et modifiée respectivement. Les grandeurs thermodynamiques indiquent que le processus est endothermique et le système adsorbat-adsorbant est ordonné.

## REFERENCES

- [1] Y. Sun, L. Bai, T. Wang, S. Cao, C. Han, and X. Sun, "Effective scavenging and selective adsorption of salicylic acid from wastewater using a novel deep eutectic solvents-based chitosan-acrylamide surface molecularly imprinted hydrogel," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 608, p. 155102, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155102>.
- [2] W. A. Cabrera-Lafaurie, F. R. Román, and A. J. Hernández-Maldonado, "Removal of salicylic acid and carbamazepine from aqueous solution with Y-zeolites modified with extraframework transition metal and surfactant cations: Equilibrium and fixed-bed adsorption," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 2, pp. 899–906, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.02.008>.
- [3] N. Wang, Z. Xu, W. Xu, J. Xu, Y. Chen, and M. Zhang, "Comparison of coagulation and magnetic chitosan nanoparticle adsorption on the removals of organic compound and coexisting humic acid: A case study with salicylic acid," *Chem. Eng. J.*, vol. 347, no. February, pp. 514–524, 2018, doi: [10.1016/j.cej.2018.04.131](https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.131).
- [4] F. Bessaha, G. Bessaha, samira ziane, and A. Khelifa, "Adsorption of methyl orange on bentonite: design, modeling, and analysis of experiments," *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, 2023, doi: [10.30492/ijcce.2023.1971110.5663](https://doi.org/10.30492/ijcce.2023.1971110.5663).
- [5] H. Wang, X. Liu, X. Liu, P. Huo, and Q. Guan, "Preparation of polypyrrole–TiO<sub>2</sub> and its adsorption and photocatalytic degradation of salicylic acid," *Desalin. Water Treat.*, vol. 54, no. 12, pp. 3291–3299, 2015, doi: [10.1080/19443994.2014.910136](https://doi.org/10.1080/19443994.2014.910136).
- [6] S. Lagergren, "About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances.," *K. Sven. Vetenskapsakademiens Handl.*, vol. 24, pp. 1–39, 1898.
- [7] G. Ho, Y. S. McKay, "Pseudo-second order model for sorption process," *Process Biochem.*, vol. 34, pp. 451–465, 1999.
- [8] J. Wang *et al.*, "Highly efficient removal of salicylic acid from pharmaceutical wastewater using a flexible composite nanofiber membrane modified with UiO-66(Hf) MOFs," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 625, p. 157183, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157183>.
- [9] J. C. Weber J. and Morris, "Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution.," *J. Sanit. Eng. Div.*, vol. 89, pp. 31–59, 1963.
- [10] E. Moniri, M. N. Nezhati, H. A. Panahi, S. R. Kelahrodi, M. Manoochehri, and Z. Azizi,

- “Synthesis, Characterization and Applications of Amberlite XAD-4-Salicylcysteide for Adsorption and Kinetics Study of Aspartic Acid from Aqueous Solutions,” *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 38, no. 7, pp. 1731–1738, 2013, doi: 10.1007/s13369-012-0421-0.
- [11] D. Giles, C. H. MacEwan, T. H. Nakhwa, S. N. Smith, “Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids,” *Chem. Soc.*, vol. 93, p. 3973, 1960.
- [12] I. Langmuir, “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, pp. 1361-1403., 1918, doi: 10.1021/ja01269a066.
- [13] G. V Nunell, E. Gomez-Delgado, P. R. Bonelli, and A. L. Cukierman, “Effectiveness of activated carbons developed by different strategies in the removal of diclofenac sodium and salicylic acid from water,” *J. Porous Mater.*, vol. 29, no. 5, pp. 1309–1319, 2022, doi: 10.1007/s10934-022-01252-y.
- [14] H. Freundlich, “Über die adsorption in lösungen,” *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 57, pp. 385–470, 1907.
- [15] L. V. Dubinin, M.M. Radushkevich, “The equation of the characteristic curve of activated charcoal,” *Dokl. Akad. Nauk Sssr*, vol. 55, pp. 327–329, 1947.
- [16] M. I. Temkin, “Adsorption Equilibrium and the Kinetics of Processes on Nonhomogeneous Surfaces and in the Interaction between Adsorbed Molecules,” *Zhurnal Fiz. skoi Khimii*, vol. 15, pp. 296–332, 1941.
- [17] S. S. A. Alkurdi, R. A. Al-Juboori, J. Bundschuh, L. Bowtell, and A. Marchuk, “Inorganic arsenic species removal from water using bone char: A detailed study on adsorption kinetic and isotherm models using error functions analysis,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 405, p. 124112, 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124112.
- [18] S. Karakuş, N. Taşaltın, C. Taşaltın, and A. Kilislioğlu, “Comparative study on ultrasonic assisted adsorption of Basic Blue 3, Basic Yellow 28 and Acid Red 336 dyes onto hydromagnesite stromatolite: kinetic, isotherm and error analysis,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 20, no. April, 2020, doi: 10.1016/j.surfin.2020.100528.
- [19] O. Redlich and D. L. Peterson, “A Useful Adsorption Isotherm,” *J. Phys. Chem.*, vol. 63, no. 6, p. 1024, Jun. 1959, doi: 10.1021/j150576a611.
- [20] S. K. Deokar, A. R. Jadhav, P. D. Pathak, and S. A. Mandavgane, “Biochar from microwave pyrolysis of banana peel: characterization and utilization for removal of benzoic and salicylic acid from aqueous solutions,” *Biomass Convers. Biorefinery*, 2022,

doi: 10.1007/s13399-022-03562-2.

- [21] D. Rahangdale and A. Kumar, “Water compatible functionalized chitosan-based 4-HBA mimic imprinted polymer as a potential sorbent for salicylic acid,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 56, no. 4, pp. 694–707, 2021, doi: 10.1080/01496395.2018.1546739.
- [22] J. Yang, L. Feng, and J.-X. Wang, “Preparation of phosphorus based hyper cross-linked polymers and adsorption of salicylic acid from aqueous solution,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1221, p. 128804, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128804>.

## CONCLUSION GENERALE

L'adsorption de l'acide salicylique par l'argile brute et modifiée a été examinée. On a étudié différents paramètres tels que : pH de solution, temps de contact, effet de la concentration de polluant, modélisation linéaire et non linéaire des isothermes d'adsorption et détermination des grandeurs thermodynamiques.

L'effet du pH a montré qu'un pH de 7 est meilleur pour les deux matériaux. Un temps de 120 min est nécessaire pour atteindre l'équilibre des deux matériaux. Le modèle de pseudo-second ordre décrit la cinétique d'adsorption de la bentonite modifiée avec la contribution de la diffusion externe.

Les isothermes d'adsorption sont de type L. La capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de température quel que soit le matériau. L'affinité d'adsorption a montré que l'argile modifiée a une capacité d'adsorption plus grande que l'argile brute.

La modélisation des isothermes d'adsorption a montré les modèles linéaires ne s'appliquent (Langmuir, Freundlich, DRK et Temkin). En plus différentes expressions d'erreurs ont été utilisées pour les calculs d'erreurs confirment les résultats trouvés. Les deux modèles non linéaires Redlich Peterson et Temkin s'applique.

Les grandeurs thermodynamiques montrent que les valeurs de l'énergie libre,  $\Delta G$ , sont négatives pour bentonite brute et positives pour la bentonite modifiée, ceci implique que le processus est spontané et non spontané pour brute et modifiée, respectivement.

Les valeurs positives de  $\Delta H$  montrent la nature endothermique du processus d'adsorption d'AS par les argiles. Pour l'adsorption de l'acide salicylique les valeurs de l'entropie sont négatives indiquant que la fixation AS sur la surface des matériaux aboutit, par ailleurs, à un système adsorbat-adsorbant ordonné.